



TITLE:

# 絶縁性試料のSEM-EDX分析( Dissertation\_全文)

AUTHOR(S):

泽, 龙

---

CITATION:

泽, 龙. 絶縁性試料のSEM-EDX分析. 京都大学, 2013, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2013-03-25

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k17518>

RIGHT:

## まえがき

絶縁性試料を走査型電子顕微鏡(SEM)－エネルギー分散型X線分析(EDX)装置で観察するためには、金属や炭素などの導電性の薄膜を真空蒸着あるいはイオンスパッタリングして、帯電を防ぐ必要があると言われてきた。試料の導電処理は時間がかかりめんどろな操作が必要となる。本論文は、経済的に安く、操作の簡単な液体帯電防止剤を利用して、絶縁性試料のマイクロメートル空間分解能における SEM 像観察および EDX 分析による元素組成分析を行う方法を提案するものである。白金パラジウム合金などをスパッタリングした場合には表面導電膜の元素成分が EDX スペクトルに現れるため、鮮明な像観察は可能であるが、元素分析の妨害となる。イオン液体を SEM 像観察の導電処理に用いるアイデアは大阪大学の桑畑らによって最近提案されたが、イオン液体は硫黄を含んでいたり、粘度が高いために、元素分析の妨害となったり、鮮明な微細組織の観察ができなかった。本論文では、エタノールで 0.1%以下に希釈した硫黄を含まないイオン液体を絶縁性試料に塗布することによって、微細組織の SEM 像観察と軽元素の EDX 元素分析を可能にした。さらに SEM 分析研究者の間では、従来から言い伝えられてきたエレガードを SEM 像観察および EDX 分析に用いる際の、長所・問題点についても検討した。

絶縁性試料を SEM－EDX 分析したさまざまな失敗例や成功例を第一章で簡単に説明した。第二章では研究に用いた装置について詳述した。SEM 装置に研究室で EDX を取り付け、さらにオーディオ用の安価なアンプをスペクトロスコープアンプとして流用しても十分に実用に耐えうる EDX スペクトルが得られることを説明した。第三章、第四章および第五章では数種類のイオン液体をアセトンあるいはエタノールでさまざまな濃度に希釈した溶液を絶縁性試料に数マイクロリットル滴下し、絶縁性試料の SEM 像観察、微小領域における EDX 元素分析の可能性について詳述した。第六章ではエレガードを絶縁性試料上にごく少量スプレーすると帯電防止剤として有用であることを、イオン液体などと比較し

て述べた。ただしエレガードは金属腐食性があるので注意が必要である点についても述べた。

本論文は、筆者が京都大学大学院工学研究科材料工学専攻の博士後期課程(2010年4月～2013年3月)に三年間在学し研究成果をまとめたものである。この三年間で、終始適切なご指導を賜りました京都大学大学院工学研究科教授 河合潤先生に厚く御礼申し上げます。また、京都大学大学院工学研究科教授 酒井明先生、京都大学大学院工学研究科教授 邑瀬 邦明先生には本論文をまとめるに際して懇切丁寧なご指導を賜り深く感謝致します。本研究を行う上で様々なご助言を頂きました、京都大学大学院工学研究科助教 弓削是貴先生、京都大学大学院工学研究科助教 今宿晋先生、博士課程で一年先輩の中江保一さんに感謝致します。本研究で、イオン液体を提供していただいた京都大学工学研究科 宇田哲也先生ならびに邑瀬邦明先生、火山灰試料を提供していただいた京都大学防災研究所附属火山活動研究センター桜島火山観測所 味喜大介先生および京都大学大学院エネルギー科学研究科エネルギー社会・環境科学専攻 東野達先生に感謝致します。京都大学大学院理学研究科地球惑星科学専攻・京都大学総合博物館の一田昌宏先生には星の砂に関する文献をお教えいただき感謝致します。SEM-EDX 装置の使用にあたり技術的なご指導をして頂きました材料工学専攻教育研究支援室 佐々木宣治 技術職員に感謝致します。

最後に、筆者の研究生活を支えて下さった家族、友人、研究室のメンバーに感謝致します。

## 目次

第一章 研究の概要 .....	1
1.1 はじめに .....	1
1.2 絶縁性試料および帯電防止剤 .....	2
1.2.1 眼鏡ふきと星の砂 .....	2
1.2.2 希釈したイオン液体とエレガード .....	3
1.3 イオン液体やエレガードを用いた簡便な SEM-EDX 分析 .....	5
1.3.1 希釈イオン液体の星の砂への応用 .....	5
1.3.2 エレガードを用いた絶縁性試料の SEM-EDX 分析 .....	8
1.3.3 ブランド品と偽ブランド品皮財布 .....	9
1.3.4 希釈イオン液体の火山灰への応用 .....	9
1.3.5 広いゴム板に電子ビームを照射した場合の帯電効果の検討 .....	11
1.4 おわりに .....	11
参考文献 .....	13
第二章 SEM-EDX におけるオーディオアンプ X 線計数 .....	33
2.1 はじめに .....	33
2.2 実験 .....	34
2.3 結果と考察 .....	35
2.4 おわりに .....	35
参考文献 .....	37
第三章 ブランド品財布と偽造品の SEM-EDX を用いた像観察および組成分析 .....	41
3.1 はじめに .....	41
3.2 実験 .....	41
3.3 結果と考察 .....	42
3.4 おわりに .....	42
参考文献 .....	43
第四章 希釈イオン液体による絶縁性試料の高倍率における SEM 像観察および EDX による組成分析 .....	47
4.1 はじめに .....	47

4.2 実験.....	49
4.2.1 試料準備 .....	49
4.2.2 試料観察および分析 .....	49
4.3 結果と考察.....	49
4.3.1 SEM 像観察 .....	49
4.3.2 EDX による組成分析 .....	50
4.4 おわりに.....	52
文献文献.....	53
第五章 希釈イオン液体による絶縁性試料の SEM-EDX 分析—火山灰への応用— .....	61
5.1 はじめに.....	61
5.2 実験.....	62
5.2.1 試料.....	62
5.2.2 試料観察および分析 .....	63
5.3 結果と考察.....	63
5.3.1 絶縁性試料の粒子径と得られた二次電子像の関係 .....	63
5.3.2 火山灰試料に対する希釈イオン液体による帯電防止効果 .....	63
5.3.3 微小領域における元素分析.....	64
5.4 結論.....	65
参考文献.....	66
第六章 エレガードを用いた絶縁性試料の SEM-EDX 分析 .....	75
6.1 はじめに .....	75
6.2 実験.....	77
6.2.1 試料 .....	77
6.2.2 試料観察および分析 .....	77
6.3 結果と考察.....	77
6.3.1 星の砂に対するエレガードの帯電防止効果 .....	77
6.3.2 SEM-EDX による組成分析 .....	78
6.4 おわりに.....	79
参考文献.....	80
第七章 結論 .....	87
研究業績 .....	89
原著論文.....	89
国際会議.....	89
国内会議.....	90

## 第一章 研究の概要

**要旨：**絶縁性試料を走査型電子顕微鏡－エネルギー分散型 X 線分析で観察するためには，観察前に金属や炭素などの導電性の薄膜を真空蒸着あるいはイオンスパッタリングして，帯電を防ぐ必要がある．試料の準備には時間がかかりめんどろな操作が必要となる．イオン液体を用いた帯電防止方法とエレガードを絶縁性試料上にごく少量スプレーすると帯電防止剤方法は真空蒸着やイオンスパッタリングによる帯電防止法に比べて，格段に簡便な方法である．

なお，本章は以下の論文に基づいている  
澤 龍, 河合 潤: X 線分析の進歩, (投稿中).

### 1.1 はじめに

筆者は岐阜大学修士論文の研究として，2008 年と 2009 年の岐阜上空の大気環境への中国土壌の影響を調べた[1]．年間を通して岐阜における大気中浮遊微粒子を毎週採取し，走査型電子顕微鏡－エネルギー分散型 X 線（SEM-EDX）分析を行い，含有元素を分析して，微粒子の同定や毎週の動向の変化を調査・考察した．大気中浮遊微粒子の観測・調査結果と気象庁報告とを比較して検討した．SEM-EDX 実験においては帯電を防ぐ必要があるため，試料の準備には時間がかかりめんどろな操作が必要であった．

SEM の原理は，電子ビームを試料表面に走査し，得られる 2 次電子が，2 次電子検出器によって信号電流に変換された後，電子ビームの位置と同期されて画像として表示されるものである．SEM では試料に電子を照射するが，試料が絶縁性の場合には，試料表面に電子が溜まってしまい，チャージアップ現象が起こるため正確な像観察や EDX 分析ができない．試料に導電性をもたせるため

に、試料を炭素、金、オスミウムなどでコーティングする必要がある。試料表面に導電性物質をコーティングすることで試料に電子ビームを当てた際、試料表面に電子が溜まらずに排除されやすくする。試料をコーティングする物質として、C, Au, Pt, Pd, Os などがある。Os 蒸着は C や Pt 蒸着と比べると、試料の裏側まで回りこむことができ、薄いコーティングでもチャージアップが生じず、熱による試料へのダメージが少なく、画像が鮮明であり、高倍率での観察が容易になるという利点がある。また Os のピークが他の元素のピークと重なりにくいという点から、すべての粒子の分析を Os 蒸着で行った。しかし Os は毒性が強く、試料の廃棄に関しては問題が大きい。他の方法でも、試料の準備には時間がかかりめんどろな操作が必要である[2-5]。

京都大学ではこのような経験をもとに、SEM-EDX 分析で絶縁性試料を 2 次電子像観察し X 線分析する場合の簡便な帯電防止処理法の研究を行った。先行研究を探して見るとイオン液体を帯電防止剤として利用した論文が見つかった[6]ので、まずはじめに、イオン液体を帯電防止剤として利用してみた。

イオン液体原液を用いると、帯電は防げるが微細構造の観察や、EDX 分析の点で問題が生じた。そこでイオン液体を希釈して帯電防止に用いた。希釈したイオン液体を絶縁性試料に滴下する方法およびエレガードを絶縁性試料にスプレーする方法は、簡便ながら、白金パラジウム合金をイオンスパッタリングした試料と同程度の鮮明な 2 次電子像を得ることができた。本解説では、いろいろな絶縁性試料に対して、走査電子顕微鏡を用いてイオン液体やエレガードを用いて簡便に SEM-EDX 分析するための試行錯誤を行った経緯について説明する。

## 1.2 絶縁性試料および帯電防止剤

### 1.2.1 眼鏡ふきと星の砂

絶縁性試料は帯電するので表面に炭素や金属などを蒸着したほうがよいと言われているが、最初はまずそのまま観察してみてもよい。図 1.1 は SEM で観察したメガネ拭きの 2 次電子像である。試料は、通常眼鏡店で配布している繊維製のメガネ拭きから 5mm x 5mm の切片を切り出したものである。図 1.1a はメガネ拭きをそのまま観測した 2 次電子像、(b)は少しだけイオン液体を浸み込ませた場合、(c)は過剰にイオン液体を滴下した場合、(d)は(b)の高倍率画像である。

布製の帯電しやすいメガネ拭きでも、低倍率なら、無処理でも 2 次電子像が観測できるが(図 1.1a), 一部画像が白くなって帯電していることがわかる. また高倍率になると, 別の例で示すように画像が流れたり焦点が合わなくなるため, 高倍率像観察は, 導電性処理なしでは不可能である. イオン液体を適度に滴下すると, 帯電が無くなり, なおかつ高倍率画像(図 1.1d)も観察可能であることがわかるが, 過剰に滴下すると(図 1.1c), 微細構造が均一化されて, 像観察するためには不適切であることが分かった.

沖縄のおみやげで俗にいう「星の砂」は, 砂ではなく, 有孔虫の死骸であり, 炭酸カルシウムを主成分とする. 体長は数 mm であり, その表面には直径  $1\mu\text{m}$  の円形の穴を無数に有する. これが有孔虫の名前の由来である. 試料にイオン液体を 1 マイクロリットル, 爪楊枝を用いて滴下した後, SEM で 2 次電子像観察を行った結果を図 1.2 に示す.

図 1.2a は星の砂の代表的な 2 次電子像で, 帯電防止処理してもしていなくても, 低倍率でははっきりした画像が観察できる. (b)は表面を拡大した 2 次電子像で,  $1\mu\text{m}$  の穴がたくさん開いているのが分かる. 生きていたときには, この穴から触角のようなものが出ていた. 帯電防止処理をしていない場合には, この穴の拡大画像は, 帯電のためにボケたり移動したりしてはっきり見えない. またイオン液体を大量に滴下すると, 穴が詰まって明瞭な像観察ができなくなる. したがって,  $1\mu\text{m}$  の穴の観察は, 帯電防止処理が適切かどうかを調べるための良い指標となる. また円形に見えず楕円に見える場合には非点補正が正しくできていないこともわかる. たまたまこの星の砂は 5 本の「足」の 1 本が折れていて, 断面の内部構造が見えるので, その拡大像を(c)に示す.

### 1.2.2 希釈したイオン液体とエレガード

SEM のコントラストを調整すれば, 低倍率や  $10\mu\text{m}$  以下の微細粒子ならば, 絶縁性試料でも, 金属や炭素などの導電性薄膜を蒸着せずにそのまま SEM 像観察しても, 試料は帯電しない. 数十  $\mu\text{m}$  以上の大きさの絶縁性試料では, 高倍率像観察するためには帯電防止処理が必要となる. 最近はいオン液体などの不揮発性と高いイオン伝導度に着目して帯電防止剤として利用し, 帯電させずに SEM 像観察できることが桑畑らによって報告されている[7-13]. しかし, 桑畑らの例で示されているのは, 星の砂を低倍率で SEM 像観察した結果であり, コン



トラストを調節すれば、実は鮮明な画像が帯電せずに観察されているはずであり、イオン液体を塗らずに測定した真っ白な 2 次電子像(たとえば文献[6]の Fig.2 )は、コントラストの調節が不適切だということもできる。最近の SEM は絶縁体でもあまり帯電しないような弱いビーム電流で測定可能である。桑畑らの報告では、濃いイオン液体を塗布して、低倍率で 2 次電子像観察した結果であり、我々の研究は、高倍率で鮮明な画像を得ることを目的としている点が異なっている。

筆者は、濃いイオン液体ではなく、希釈したイオン液体を絶縁性試料の帯電防止剤として用い、SEM-EDX 分析できることを報告してきた[14-16]。希釈したイオン液体を用いた帯電防止方法は、金属や炭素などの導電性薄膜を真空蒸着あるいはイオンスパッタリングする帯電防止法に比べて、各段に簡便な方法であり、マイクロメータ分解能の 2 次電子像を得ることができる点で優れている。

イオン液体は、室温付近(25°C前後)において液体状態でイオンのみから構成される流体のことである[17]。空気や水に対して安定に存在するイオン液体としては、1989 年に五十嵐らによって報告されたパーフルオロオクタン酸イオン(PFOA-)と第四級アンモニウムイオンから成るイオン液体が最初の報告である[18]、当時はあまり注目されなかった[19]。1992 年に Wilkes らによってテトラフルオロホウ酸塩(1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate: EMI-BF<sub>4</sub>)[20]が報告され、イオン液体に関する研究が盛んに行われるようになった。

筆者は、SEM 像観察に用いたイオン液体は、1-ethyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]amide (EMI-Tf<sub>2</sub>N) , trimethyl-n-hexylammonium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]amide (TMHA-Tf<sub>2</sub>N), 硫黄を含まない酢酸 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム(1-ethyl-3-methylimidazolium acetate, (EMI-CH<sub>3</sub>COO))であった。これらのイオン液体をアセトンおよびエタノールで 1, 10<sup>-2</sup>, 10<sup>-3</sup>, 10<sup>-4</sup>wt. % に希釈した溶液も用いた[14]。イオン液体は透明であり、図 1.3 にイオン液体の写真および「星の砂」、SEM 試料ホルダーの写真を示した。イオン液体はアセトンやエタノールでさまざまな濃度に希釈したものも示した。このように実験パラメータを変えて最適な濃度、最適なイオン液体を決めた。

希釈したイオン液体の帯電防止剤として実験の結果を様々な学会で報告した際に、講演後のコメントとして、「エレガード(衣料用静電気防止剤)を用いてもイオン液体と同様の帯電防止剤の効果がある」という指摘を多くの方からいた

だいた。これらのコメントは実際にエレガード[21, 22]を SEM-EDX 観察の際の帯電防止に用いた経験からコメントしていただいたものであり、早速実験してみるとイオン液体以上に使い易いことが分かった。エレガードが帯電防止剤として有用であることは分析化学に投稿した[23]。帯電防止剤として用いたエレガードの写真を図 1.4 に示す。

### 1.3 イオン液体やエレガードを用いた簡便な SEM-EDX 分析

#### 1.3.1 希釈イオン液体の星の砂への応用

まず、星の砂をイオン液体の原液に浸漬あるいは塗布するのではなく、数マイクロリットル滴下することで、星の砂上にイオン液体の膜を形成させた。イオン液体原液を滴下した星の砂の 2 次電子像を図 1.5 に示す。図 1.5 に示すようにミリメートルオーダーの領域を観察した際、特にイオン液体の原液でも不都合はない。しかし図 1.5(a)の丸の部分を拡大すると[図 1.5(b)], 領域 1, 2 および 3 に示すように鮮明な 2 次電子像が観測できない場合が生ずる。領域 3 はイオン液体をそのまま滴下したために、濃いイオン液体は粘度が高いため星の砂の表面にイオン液体が厚い膜になり、鮮明な像観察ができなかった。領域 2 はイオン液体が滴下後、試料上を流れ、薄い膜になったために、帯電せずしかも鮮明な画像を得ることができた。領域 1 に示す部分は、イオン液体が流れなかったために帯電している。領域 2 を拡大すると鮮明な 5 $\mu$ m 空間分解能の 2 次電子像が得られた。

このようにイオン液体の原液を滴下した場合、濃いイオン液体は粘度が高く、高倍率で像観察するには問題が生じる。そこで希釈したイオン液体を絶縁性試料に滴下することにして、イオン液体の種類と、濃度、および希釈溶媒の最適化を行った。

薄い膜領域 2 は鮮明な 2 次電子像を得ることができたため、領域 2 と領域 3 の EDX 分析を試みた。図 1.6(a)に示すように星の砂由来のマグネシウム、アルミニウム、リンおよびカルシウムの特性 X 線のピークが現れた。しかし、図 1.6(b)のスペクトルに示すようにこれらのピークが現れない場合もあった。これは、イオン液体は原液では粘度が高すぎるために試料表面に厚い膜を形成したからである。桑畑らの論文でも濃度の明確な記述はなかったがイオン液体を希釈した場合が既に報告されており、イオン液体を希釈すると、帯電防止剤としてよ

り使いやすい可能性があると考えた。

鮮明な画像得るためには、イオン液体の粘度を低下させる必要があるので、アセトンおよびエタノールで2種類のイオン液体を1wt. %,  $10^{-2}$ wt. %,  $10^{-3}$  wt. % および  $10^{-4}$ wt. % に希釈し、星の砂にそれぞれ希釈したイオン液体を滴下して、 $1\mu\text{m}$  空間分解能の SEM の2次電子像観察を行った。

アセトンで希釈した TMHA-Tf<sub>2</sub>N を滴下した星の砂の  $1\mu\text{m}$  空間分解能の2次電子像、(a)1wt. %, (b) $10^{-2}$ wt. %, (c) $10^{-3}$ wt. %, (d) $10^{-4}$ wt. %に希釈したおよびエタノールで(e)1wt. %, (f) $10^{-2}$ wt. %, (g) $10^{-3}$ wt. %, (h) $10^{-4}$ wt. %に希釈した EMI-Tf<sub>2</sub>N を滴下した星の砂の  $1\mu\text{m}$  空間分解能の2次電子像を図 1.7 に示す。図に示すように 1wt. %および  $10^{-2}$ wt. %に希釈したイオン液体を滴下した試料は白金パラジウム合金をイオンスパッタリングした試料と同じように  $1\mu\text{m}$  の穴の SEM2 次電子像を観察することができた。

EMI-Tf<sub>2</sub>N および TMHA-Tf<sub>2</sub>N のどちらのイオン液体においても、1wt. %および  $10^{-2}$ wt. % に希釈したイオン液体を滴下した試料は白金パラジウム合金をイオンスパッタリングした試料と同じように鮮明な画像を得ることができた。こうして得られた SEM の2次電子像を観察した結果を表面科学誌に発表した[14]。しかし  $10^{-3}$ wt. %,  $10^{-4}$ wt. %に希釈した場合は試料の表面が帯電して白くなった。 $10^{-3}$ wt. %,  $10^{-4}$ wt. % の濃度では、試料表面に存在するイオン液体の量が少なすぎ、試料表面の抵抗が高くなり、ビーム電流によっては表面が帯電すると考えられる。また、アセトンおよびエタノール溶媒の違いによる2次電子像の違いはなかった。

## EDX による組成分析

絶縁性試料の例として星の砂に希釈したイオン液体を滴下した試料については鮮明な2次電子像を得ることができたため、アセトンとエタノールを用いて希釈したイオン液体1wt. %,  $10^{-2}$ wt. %,  $10^{-4}$ wt. %を滴下したもの、100wt. % 原液、帯電防止剤処理を行わずそのままの試料について、EDX 分析を試みた。

エタノールで希釈した EMI-Tf<sub>2</sub>N を滴下した星の砂の EDX スペクトルを図 1.8 に示す。図 1.8 のスペクトル(1)は表面処理を行っていない星の砂、スペクトル(2)は 100wt. % の EMI-Tf<sub>2</sub>N を塗布した星の砂、スペクトル(3)は 1wt. %, スペクトル(4)は  $10^{-2}$ wt. %, スペクトル(5)は  $10^{-4}$ wt. %である。EMI-Tf<sub>2</sub>N を用いた場

合は 100wt. %を除いて、星の砂由来のマグネシウム、アルミニウム、リン、カルシウムの特性 X 線のピークが現れた。また、ここで測定した星の砂は純水等で洗浄してないので Cl の特性 X 線のピークも現れた。しかし、100wt. %のイオン液体を用いた場合にはこれらの特性線ピークは現れなかった。これは、EMI-Tf<sub>2</sub>N の粘度(20°C において、EMI-Tf<sub>2</sub>N ; 34 mPa s)[14]が高いために試料表面に厚い膜を形成したためである。硫黄の K $\alpha$  線のピークは EMI-Tf<sub>2</sub>N によるものであり、EMI-Tf<sub>2</sub>N の濃度が低くなるに従って、硫黄の K $\alpha$  線の絶対強度も低下したが、10<sup>-4</sup>wt. %に希釈しても完全にはなくならなかった。

図 1.8 は EMI-Tf<sub>2</sub>N をエタノールで希釈した場合であったが、アセトンで TMHA-Tf<sub>2</sub>N を希釈した場合も同様である。図 1.9 のスペクトル(1)は表面処理を行っていない星の砂、スペクトル(2)は 100wt. %の TMHA-Tf<sub>2</sub>N、スペクトル(3)は 1wt. %, (4)は 10<sup>-2</sup>wt. %, (5)は 10<sup>-4</sup>wt. %のものである。図 1.9 に示すように、図 1.8 と同様に TMHA-Tf<sub>2</sub>N の濃度が低くなるに従って、硫黄の K $\alpha$  線の絶対強度も低下した。しかし、図 1.9 に示すように 100wt. % TMHA-Tf<sub>2</sub>N でも星の砂由来のマグネシウム、アルミニウム、リン、カルシウムの特性 X 線ピークが観察された。星の砂を純水で洗っていないので Cl の特性 X 線のピークも現れた。TMHA-Tf<sub>2</sub>N は 100wt. %であっても星の砂の空隙に入り込むことができたと考えられる。TMHA-Tf<sub>2</sub>N (TMHA-Tf<sub>2</sub>N : 247 mPa s)[14]は EMI-Tf<sub>2</sub>N より粘度が高いにもかかわらず、星の砂の空隙にしみこんだ理由は、TMHA-Tf<sub>2</sub>N と試料との濡れ性が EMI-Tf<sub>2</sub>N と試料のそれより良いためと考えられる。

以上の結果より、エタノールで 10<sup>-4</sup>wt. %程度に EMI-Tf<sub>2</sub>N および TMHA-Tf<sub>2</sub>N を希釈して、絶縁性試料に数マイクロリットル程度滴下することで、硫黄以外の元素については特性 X 線スペクトルが観測でき、元素定性分析ができることがわかった。

白金パラジウムを蒸着した星の砂を EDX 分析した結果を図 1.10 に示す。スペクトル(A)は白金パラジウム蒸着した星の砂のスペクトル、(B)は 100wt. %の TMHA-Tf<sub>2</sub>N で処理したスペクトル、(C)は表面処理を行っていないスペクトルである。図 1.10 に示すように、Pt-Pd を用いた場合については、表面は帯電防止剤処理をなしの場合と同様に星の砂由来のマグネシウム、アルミニウム、リン、カルシウムの特性 X 線ピークが観察された。スペクトル(B)のイオン液体を塗布した場合には、硫黄の K $\alpha$  線が出現した。

以上の結果から EMI-Tf<sub>2</sub>N および TMHA-Tf<sub>2</sub>N をアセトンあるいはエタノールで濃度 1wt. %~10<sup>2</sup>wt. %の範囲に希釈したイオン液体を星の砂に滴下すると、1μm 空間分解能の SEM の 2 次電子像観察でも、白金パラジウム合金をイオンスパッタリングした試料と同程度に鮮明な 2 次電子像を得ることができた。エタノールで希釈した EMI-Tf<sub>2</sub>N あるいは TMHA-Tf<sub>2</sub>N を含むイオン液体を滴下した星の砂を EDX で組成分析したところ、硫黄を含まない試料であれば元素分析でできることもわかった。

### 1.3.2 エレガードを用いた絶縁性試料の SEM-EDX 分析

#### エレガードの帯電防止効果

星の砂にエレガードをスプレーした場合と硫黄を含まないイオン液体 EMI-CH<sub>3</sub>COO をエタノールで 1wt. %に希釈し数マイクロリットル滴下する場合の比較を行った。図 1.11 は、(1)表面処理を行っていない場合、(2)希釈したイオン液体を滴下した場合、(3)エレガードをスプレーした場合の 2 次電子像である。図 1.11 は低倍率で観測しているが、表面処理を行っていない試料では帯電のために画像が流れている。希釈イオン液体およびエレガードをスプレーした試料では帯電せずに鮮明な画像が得られていることがわかる。

図 1.12 には星の砂の高倍率 2 次電子像を示す。(a)に示すように表面処理を行っていない試料では、帯電のために画像が流れた。(b) 100wt. %イオン液体を用いた場合には鮮明な穴の観測ができない。(c)白金パラジウム合金をスパッタリングした場合には鮮明な画像が得られた。(d)イオン液体をエタノールで 1wt. %に希釈した場合と(e)エレガードをスプレーした場合については、液が試料に盛り上がっているように見えるが、鮮明な画像が観測できた。イオン液体は 1wt. %よりさらに希釈して用いれば、より鮮明な画像が得られる。エレガードは 1wt. %のイオン液体と同程度の鮮明さの画像が得られると考えてよい。

#### SEM-EDX による組成分析

エレガードをスプレーした試料については鮮明な SEM の 2 次電子像を得ることができたため、表面処理を行っていない試料、希釈したイオン液体を滴下した試料およびエレガードをスプレーした試料について EDX 分析の比較を行った。測定時間 100 秒の測定スペクトルを図 1.13 に示す。表面処理を行っていない試

料(スペクトル A), 希釈したイオン液体を滴下した試料(スペクトル B), エレガードをスプレーした試料(スペクトル C)で星の砂由来のマグネシウムとカルシウムの特性 X 線のピークが現れた。

エレガードをスプレーした絶縁性試料でも, 硫黄元素を含まない希釈イオン液体(EMI-CH<sub>3</sub>COO)と同様に元素分析するに際して問題ないことが分かった。

### 1.3.3 ブランド品と偽ブランド品皮財布

海外旅行では, 財布の偽ブランド品を買う可能性もあるが, SEM-EDX 分析でブランド品皮財布の本物と偽物の区別がつくかどうかを試してみた。皮は絶縁性のため, SEM-EDX 分析に際して, 希釈イオン液体を滴下して分析した。

縫い目の数などを SEM 観察すると, 真贋の判定ができるといわれているが, 皮そのものを SEM 像観察しても, その差異を議論することは難しい。しかし後述するように, EDX 分析では, 元素の組成比などが既報[21]のように, 有意に異なることを示すことができた。硫黄を含まないイオン液体を用いれば, 妨害元素なしで EDX 分析できた。しかし, 皮製品の場合には, 微細な部分の元素分析を行う必要はないので, ハンディー型蛍光 X 線分析装置などで簡易に元素分析できれば, それだけでも十分であり, 帯電防止処理の必要性は特にない。また, 帯電防止処理を行ってしまうと, 売り物にならなくなる可能性もあり, 実用的とは言えない。ブランド品皮財布を SEM で観察した 2 次電子像および偽ブランドの SEM の 2 次電子像図 1.14 に示す。

### 1.3.4 希釈イオン液体の火山灰への応用

星の砂は全体がほぼ同じ元素組成をしているので, EDX 分析を行うに際して, 実は帯電防止処理が必須とは言えない。しかし, 火山灰のような鉱物試料では, 数マイクロメートル離れた場所で組成が異なる場合がある。火山灰は, 絶縁性物質で構成される各種鉱物やガラスから成るので, その近接した微小領域の元素組成の違いを分析できるかどうかを, 希釈イオン液体を用いて試した。希釈した EMI-CH<sub>3</sub>COO で帯電防止を行い, 微小領域における元素分析を行った。観察に用いた試料は桜島で異なる時期および場所で採取された火山灰試料である。

帯電防止剤なし

絶縁性のナノ粒子は炭素や金属の導電性薄膜を成膜しなくても、帯電せずに鮮明な SEM 像を得ることができる。そこで、まず帯電防止処理を行っていない火山灰試料の様々な粒子径を持つ粒子を SEM 観察して、どの粒子径以上で帯電防止処理を必要とするかを調べた。粒子径が  $10\mu\text{m}$  から  $70\mu\text{m}$  までの火山灰試料を SEM 観察した結果を図 1.15 に示す。(a), (c)および(e)に示したように、粒子径が  $20\mu\text{m}$  以上でも高倍率では、表面は帯電によって白くなっているが、比較的鮮明な画像を得ることができた。しかし、(b), (d)および(f)に示すように、さらに高倍率にすると帯電のために画像が流れ、鮮明な画像が得られなかった。一方、(g)に示すように粒子径が  $10\mu\text{m}$  では高倍率でも帯電せずに鮮明な画像が得られた。したがって、粒子径が  $20\mu\text{m}$  以上の絶縁性試料については、高倍率で鮮明な 2 次電子像を得るためには帯電防止処理が必要であるが、粒子径が  $10\mu\text{m}$  以下の絶縁性試料は帯電防止処理を行わなくても高倍率で鮮明な 2 次電子像を得ることができるといえる。

### 帯電防止剤

粒子径が  $20\mu\text{m}$  以上の絶縁性試料について、高倍率で SEM 観察するためには帯電防止処理を行う必要があることがわかった。そこで、火山灰試料の中で粒子径が  $70\mu\text{m}$  程度の粒子を選び、エタノールで 1wt. %に希釈した EMI- $\text{CH}_3\text{COO}$  を滴下して、帯電防止処理を行い、帯電防止処理なしの試料と比較した。その結果を、帯電防止処理を行っていない SEM 像と併せて図 1.16 に示す。(a)と(c)を比較してわかるように、 $10\mu\text{m}$  の空間分解能でも希釈イオン液体による帯電防止処理によって、帯電による表面の白い部分がなくなり、より鮮明な画像が得られた。(b)と(d)を比較してわかるように、希釈イオン液体によって帯電防止処理を行うことで、 $5\mu\text{m}$  の空間分解能では帯電による画像の流れがなくなり、鮮明な画像を得ることができた。以上の結果より、火山灰試料についても希釈イオン液体による帯電防止処理によって SEM 観察中における帯電を防ぎ、鮮明な画像を得ることができることを示すことができた。

### 微小領域組成分析

希釈 EMI- $\text{CH}_3\text{COO}$  を滴下した粒子径が  $20\mu\text{m}$  以上の火山灰の反射電子像を観察することで、組成が異なる領域を見つけ出し、その周辺の  $5\mu\text{m}^2$  程度の領域を

EDXにより点分析することで、微小領域における元素分析の可能性を検討した。図 1.16(d)に示した領域 1 および 2 を EDX によって点分析した結果を図 1.17 に示す。図 1.17 からわかるように領域 1 では、ナトリウム、アルミニウム、ケイ素、カルシウムの特性 X 線のピークが観察された。領域 2 では、領域 1 で観察された元素に加えて鉄の特性 X 線のピークが観察される一方、ナトリウムは減少した。領域 1 および 2 は 5 $\mu$ m 離れており、このような微小領域における組成の違いを判別することが希釈イオン液体を用いることで可能となった。

### 1.3.5 広いゴム板に電子ビームを照射した場合の帯電効果の検討

実験用の天然ゴム手袋から 5mm x 5mm の切片を切り出し、エレガードをスプレーした場合と希釈したイオン液体を滴下した場合、および表面処理を行っていない場合の EDX スペクトルを図 1.18 に示す。表面処理を行っていない試料(スペクトル A)では、試料の成分元素である S, Cl の特性 X 線が現れた。希釈したイオン液体を滴下した試料(スペクトル B) およびエレガードをスプレーした試料(スペクトル C)でも同様の特性 X 線が現れた。連続 X 線の最高エネルギーは B と C の場合は 14.5keV であり、連続 X 線の最大エネルギー値が加速電圧と等しいので、試料表面は帯電していないことがわかる。一方、スペクトル A では連続 X 線の最高エネルギーは 8.4keV であることから、試料表面が 6~7kV も帯電していることがわかる。エレガードをスプレーした場合と希釈したイオン液体を滴下した場合には、試料表面が帯電しないことがわかった。

以上の結果から、エレガードをスプレーした場合や希釈したイオン液体を滴下した場合には、照射電子ビームはすべて試料上に照射され、試料の成分元素のみが検出されたことがわかった。

## 1.4 おわりに

アセトンあるいはエタノールで希釈濃度 1~10<sup>2</sup>wt. %の範囲に希釈したイオン液体を絶縁性試料に滴下する方法およびエレガードを絶縁性試料にスプレーする方法は白金パラジウム合金をスパッタリングした試料と同程度の鮮明な 2 次電子像を得ることができた。硫黄を含まないイオン液体を用いたり、エレガードをスプレーすれば、簡易に絶縁体の SEM-EDX 分析できることがわかった。



EDX 点分析では、5 $\mu\text{m}$  離れた微小領域でも組成の違いを判別することができた。粒子径が 10 $\mu\text{m}$  以下の粒子については帯電防止処理を行わなくても鮮明な 2 次電子像と SEM-EDX 分析が可能である。

炭素や金属の導電性薄膜を絶縁性試料に成膜する従来の帯電防止処理を行わなくても、イオン液体をアセトンあるいはエタノールで濃度 1wt. %~10<sup>-2</sup>wt. % の範囲に希釈し、数マイクロリットル滴下する帯電防止処理を行えば簡便に絶縁性試料の微小領域の元素分析が可能であることが実証できた。

## 参考文献

- [1] 澤龍：SEM-EDX を用いて観測した大気浮遊土壌粒子の行動と中国黄砂の影響，岐阜大学教育学研究科，修士論文，(2009).
- [2] 日本電子顕微鏡学会関東支部 編：走査電子顕微鏡，p. 1 (2000)，(共立出版株式会社).
- [3] 日本電子顕微鏡学会関東支部 編：走査電子顕微鏡の基礎と応用，p. 2 (1983)，(共立出版株式会社).
- [4] 社団法人色材協会 編 / 編集代表：星埜由典 最新機器分析-分析と物性評価，p. 153 (2007)，(ソフトサイエンス社).
- [5] 日本表面科学会 編：ナノテクノロジーのための走査電子顕微鏡，p. 25 (1983)，(丸善株式会社).
- [6] 桑畑進，鳥本司：表面科学，**28**，322 (2007).
- [7] S. Kuwabata, A. Kongkanand, D. Oyamatsu and T. Torimoto: Chem. Lett. **35**, 600 (2006).
- [8] S. Arimoto, M. Sugimura, H. Kageyama, T. Torimoto and S. Kuwabata: Electrochim. Acta. **53**, 6228 (2008).
- [9] 桑畑進，鳥本司：表面技術，**59**，801 (2008).
- [10] M. Inoue, M. Suganami, Y. Hashimoto, T. Iyasu, H. Saito, K. Moriguchi and T. Tanaka: Abstracts for the 5th International Symposium on Practical Surface Analysis, Gyeongju. 138 (2010).
- [11] Y. Ishigaki, Y. Nakamura, T. Takehara, N. Nemoto, T. Kurihara, H. Koga, H. Nakagawa, T. Takegami, N. Tomosugi, S. Miyazawa and S. Kuwabata: Microsc. Res. Tech. **74**, 415 (2011).
- [12] Y. Ishigaki, Y. Nakamura, T. Takehara, T. Shimasaki, T. Tatsuno, F. Takano, Y. Ueda, Y. Motoo, T. Takegami, H. Nakagawa, S. Kuwabata, N. Nemoto, N. Tomosugi and S. Miyazawa: Microsc. Res. Tech (2011) in press DOI: 10. 1002/jemt. 20989.
- [13] 奥山誠義，佐藤昌憲，赤田昌倫：繊維学会誌，**67**，47 (2011).
- [14] 澤龍，今宿晋，一田昌宏，河合潤：表面科学，**32**，659 (2011).

- [15]澤龍, 今宿晋, 河合潤, 味喜大介, 東野達: 分析化学, **61**, 947 (2012).
- [16]澤龍, 河合潤: X線分析の進歩, **43**, 471 (2012).
- [17]高分子学会 編: イオン液体, p. 3 (2012), (共立出版株式会社).
- [18]S. Igarashi and T. Yotsuyanagi: Proceedings of the Symposium on Solvent Extraction, Sendai p. 51(1989).
- [19]山口仁志: ぶんせき, 608 (2007).
- [20]J. S. Wilkes and M. J. Zaworotko: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 965 (1992).
- [21]<http://www.lion.co.jp/press/2007061.htm>.
- [22][http://www.lion.co.jp/ja/seihin/shared/ingredients/007/01.html?KeepThis=true&TB\\_iframe=true&height=500&width=500](http://www.lion.co.jp/ja/seihin/shared/ingredients/007/01.html?KeepThis=true&TB_iframe=true&height=500&width=500).
- [23]澤龍, 今宿晋, 河合潤: 分析化学, (in press).

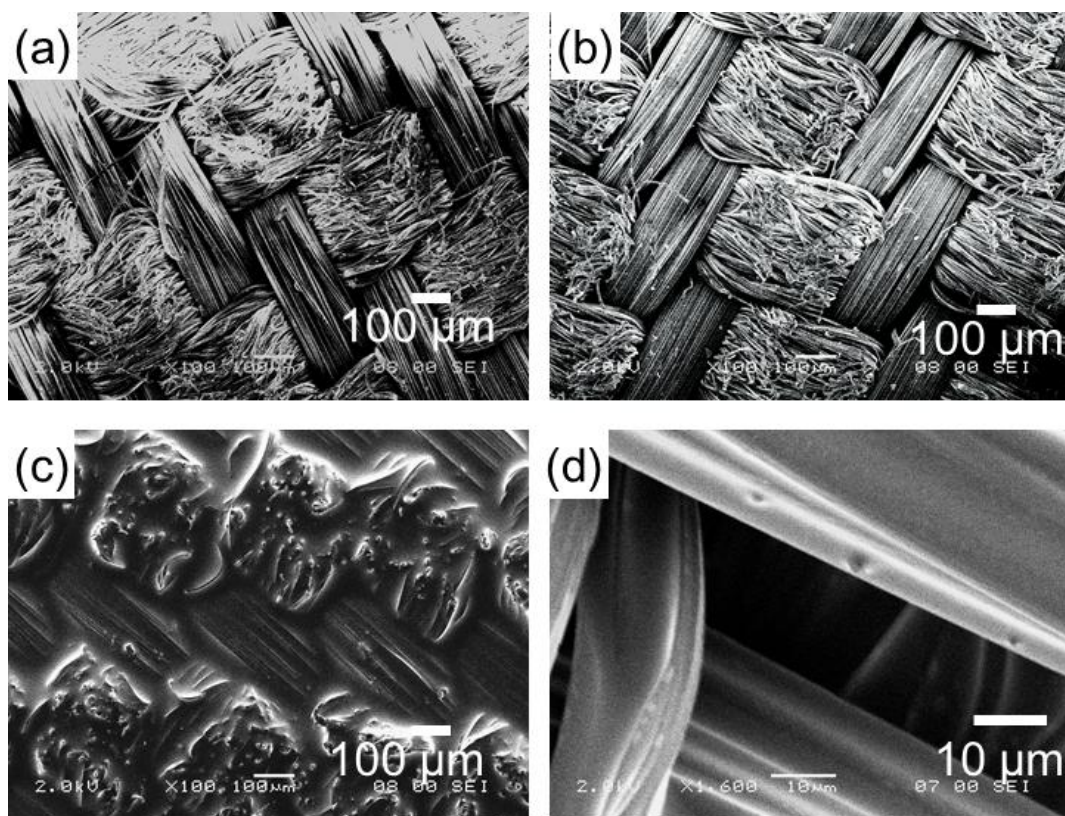


図 1.1. SEM で観察したメガネ拭きの 2 次電子像, (a)表面導電処理していないメガネ拭き, (b)イオン液体 TMHA-Tf<sub>2</sub>N(0.0065g), (c)イオン液体 TMHA-Tf<sub>2</sub>N(0.0211g). (d)は(b)の高倍率 2 次電子像.

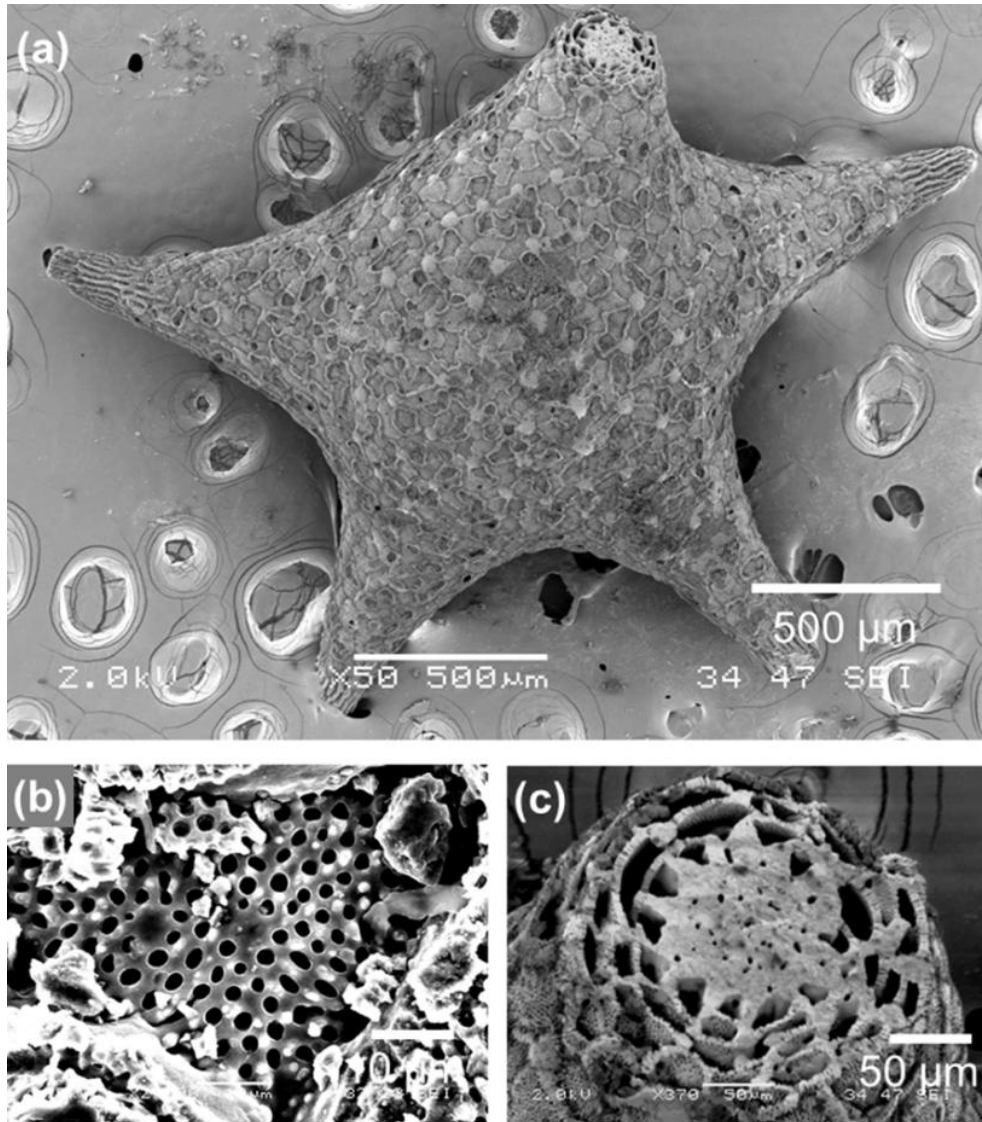


図 1.2. SEM 観察した星の砂の 2 次電子像. (a)星の砂の本体, (b)星の砂の表面の穴の拡大像, (c)星の砂の 5 本の「足」の断面の拡大像.

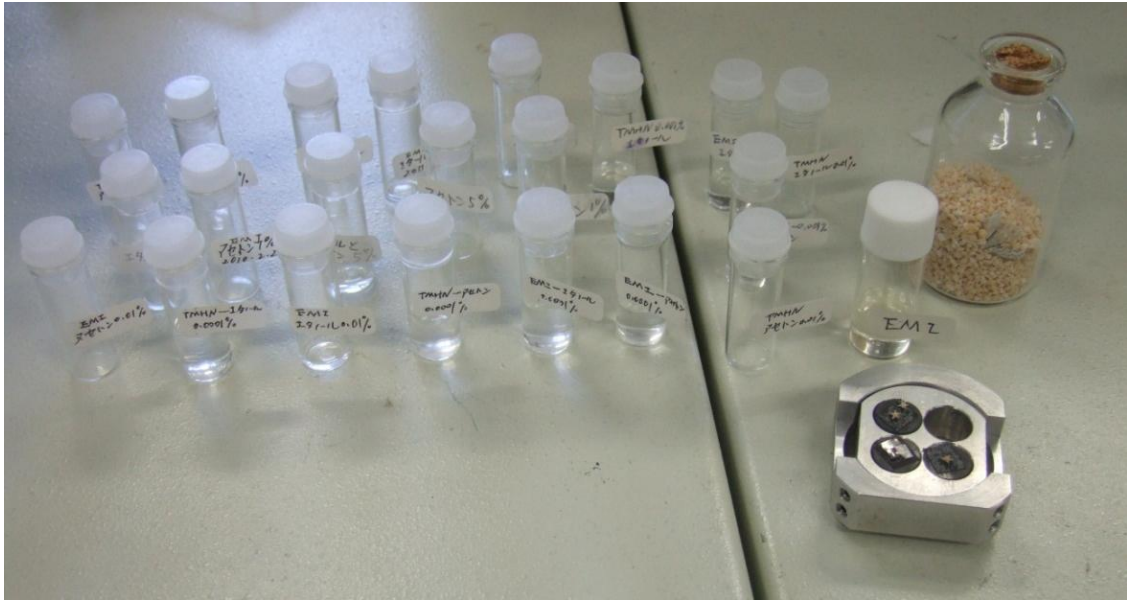


図 1.3. 星の砂，SEM 試料ホルダー，イオン液体の写真．



図 1.4. エレガードの写真.

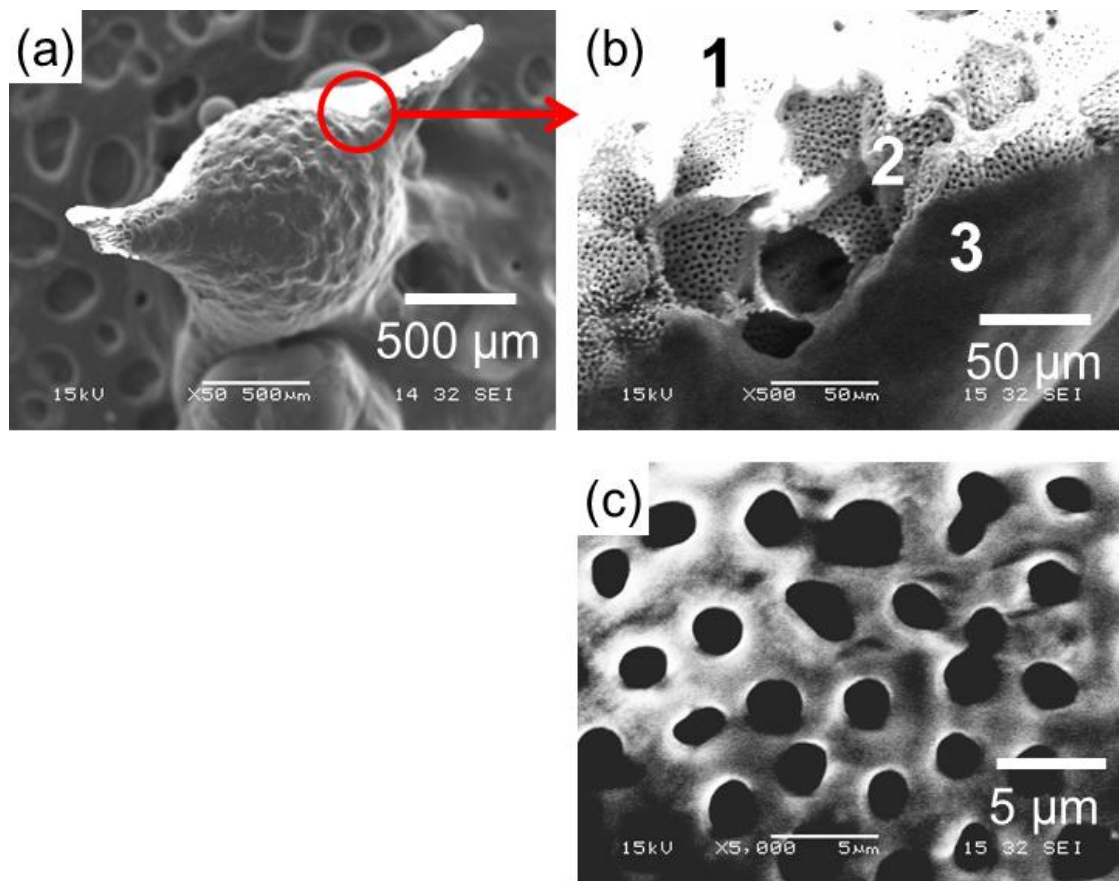


図 1.5. 星の砂にイオン液体原液を滴下した試料の 2 次電子像, (a)500 $\mu\text{m}$  空間分解能, (b)50 $\mu\text{m}$  空間分解能, (c)5 $\mu\text{m}$  空間分解能の 2 次電子像.



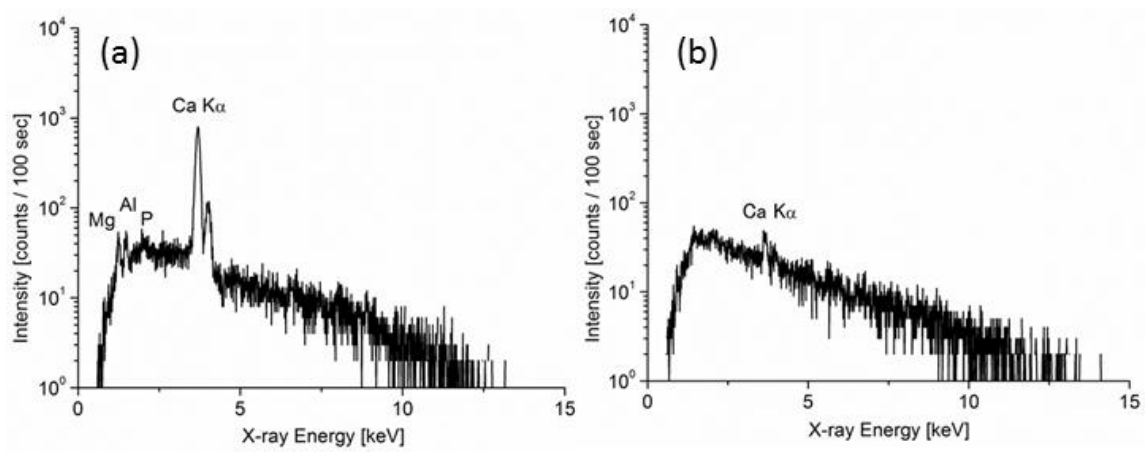


図 1.6. スペクトル(a)は図 1.5(b)の領域 2 の測定, スペクトル(b)は図 1.5(b)の領域 3 の測定.

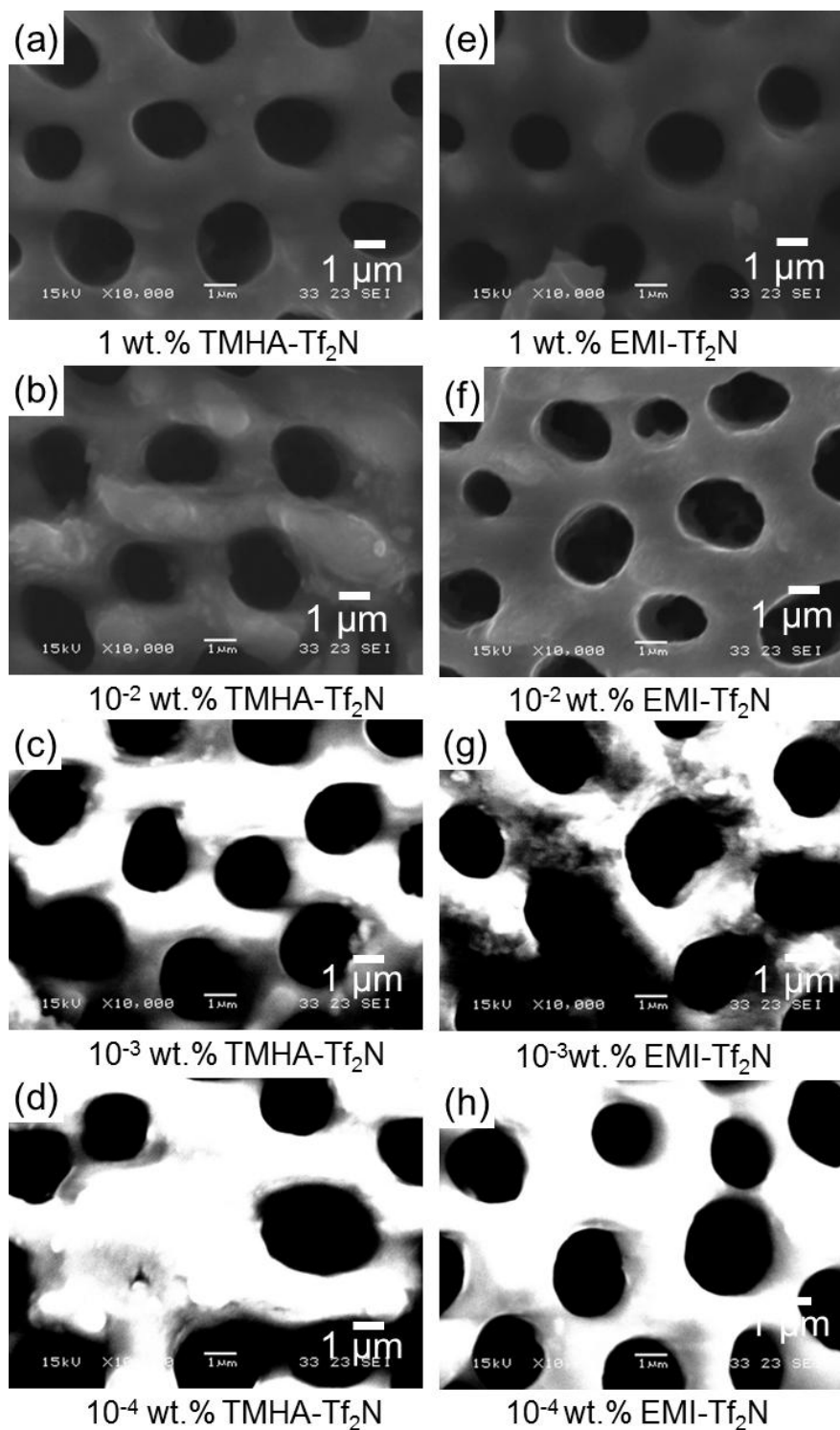


図 1.7. アセトンで希釈した TMHA-Tf<sub>2</sub>N を滴下した星の砂の 1 $\mu$ m 空間分解能の 2 次電子像, (a), (b), (c), (d). エタノールで希釈した EMI-Tf<sub>2</sub>N を滴下した星の砂の 1 $\mu$ m 空間分解能の 2 次電子像, (e), (f), (g), (h).

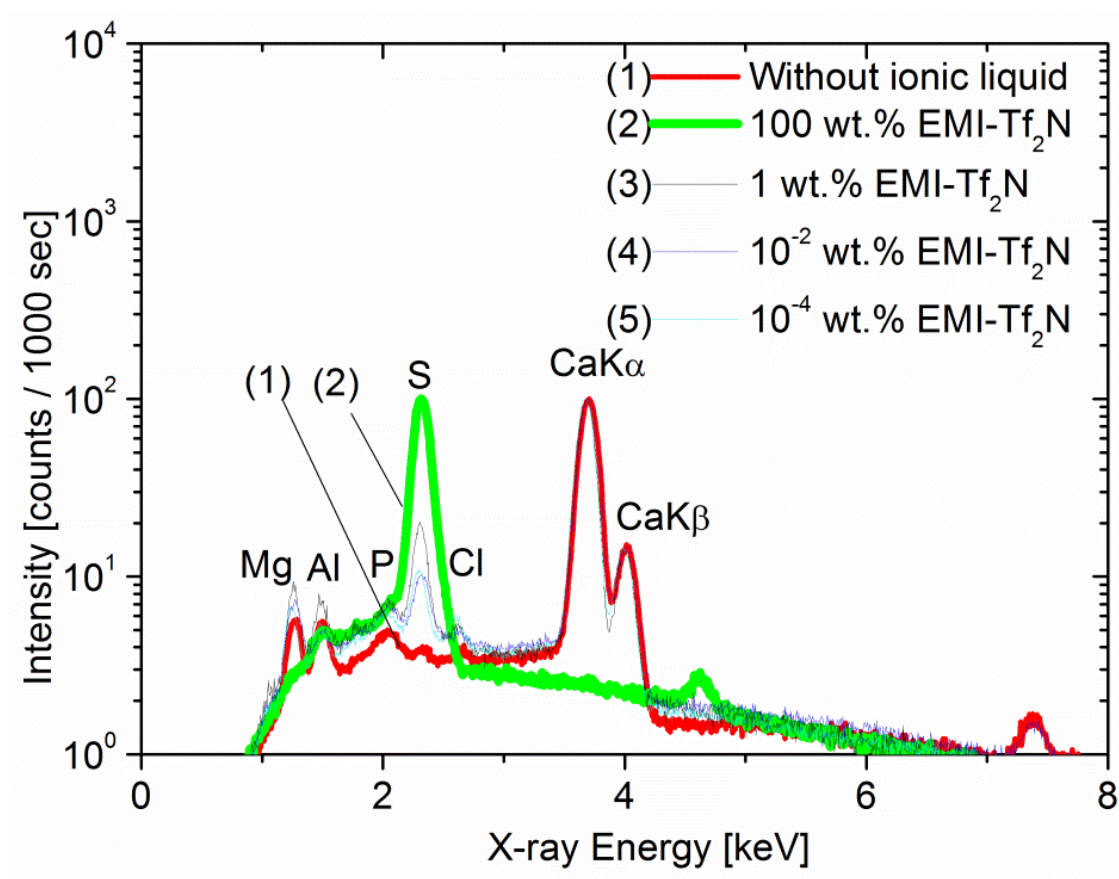


図 1.8. 帯電防止剤なしの星の砂, 100wt. %, エタノールで 1wt. %, 10<sup>-2</sup>wt. %, 10<sup>-4</sup>wt. %に希釈した EMI-Tf<sub>2</sub>N を滴下した星の砂の EDX スペクトル.

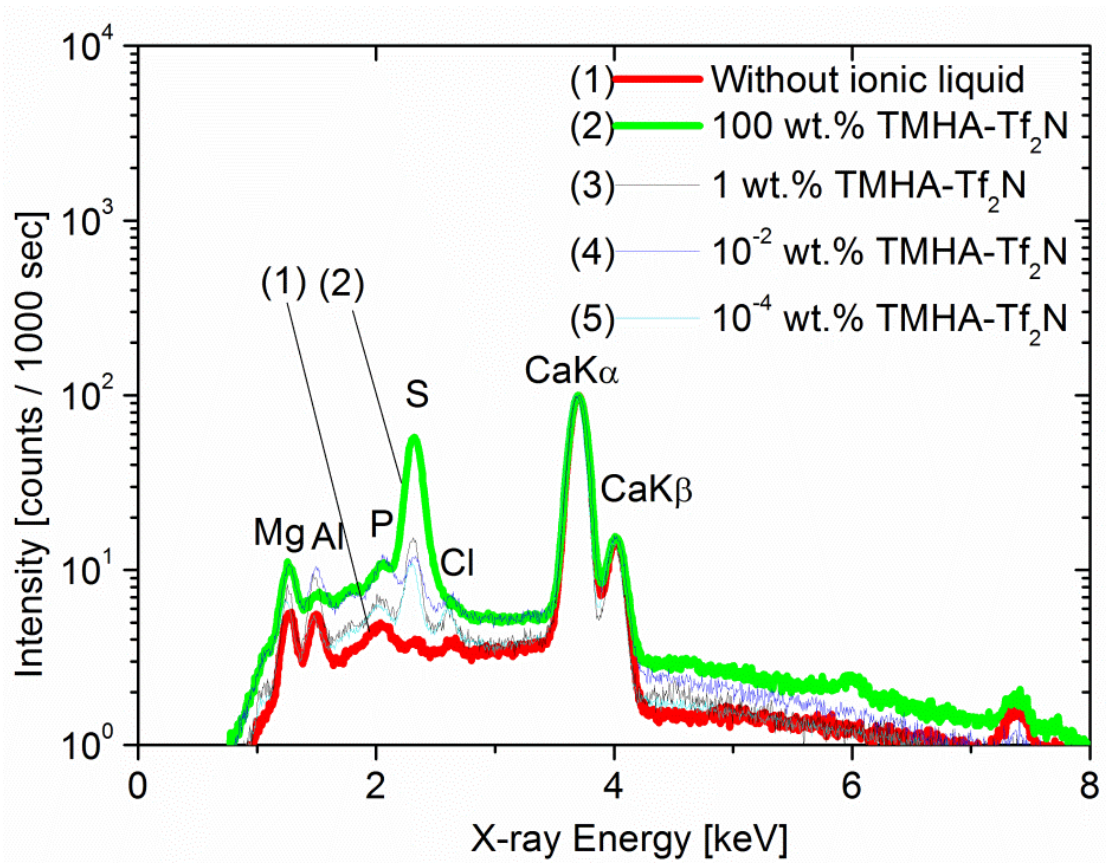


図 1.9. 帯電防止剤なしの星の砂, 100wt. %, エタノールで 1wt. %, 10<sup>-2</sup>wt. %, 10<sup>-4</sup>wt. %に希釈した TMHA-Tf<sub>2</sub>N を滴下した星の砂の EDX スペクトル。

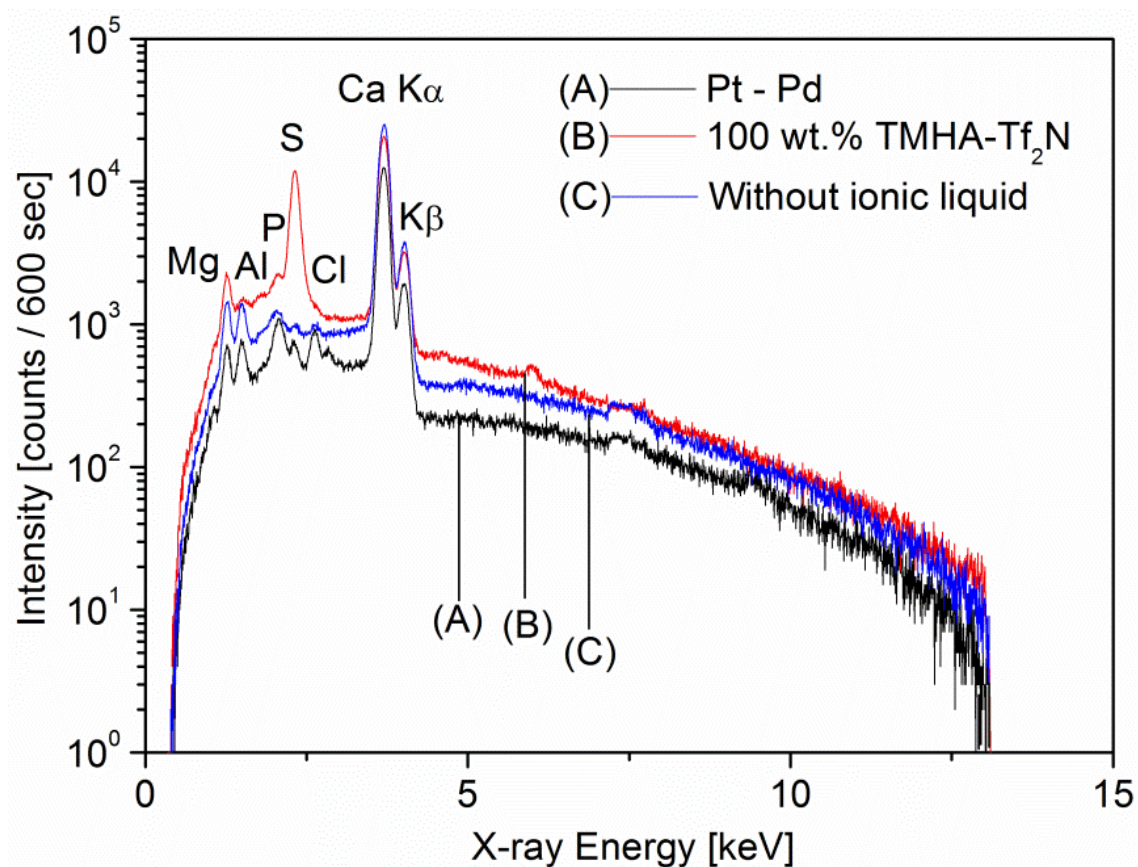


図 1.10. (A)白金パラジウム蒸着した星の砂, (B)100wt. %の TMHA-Tf<sub>2</sub>N で処理した星の砂, (C)表面処理を行っていない星の砂のスペクトル.

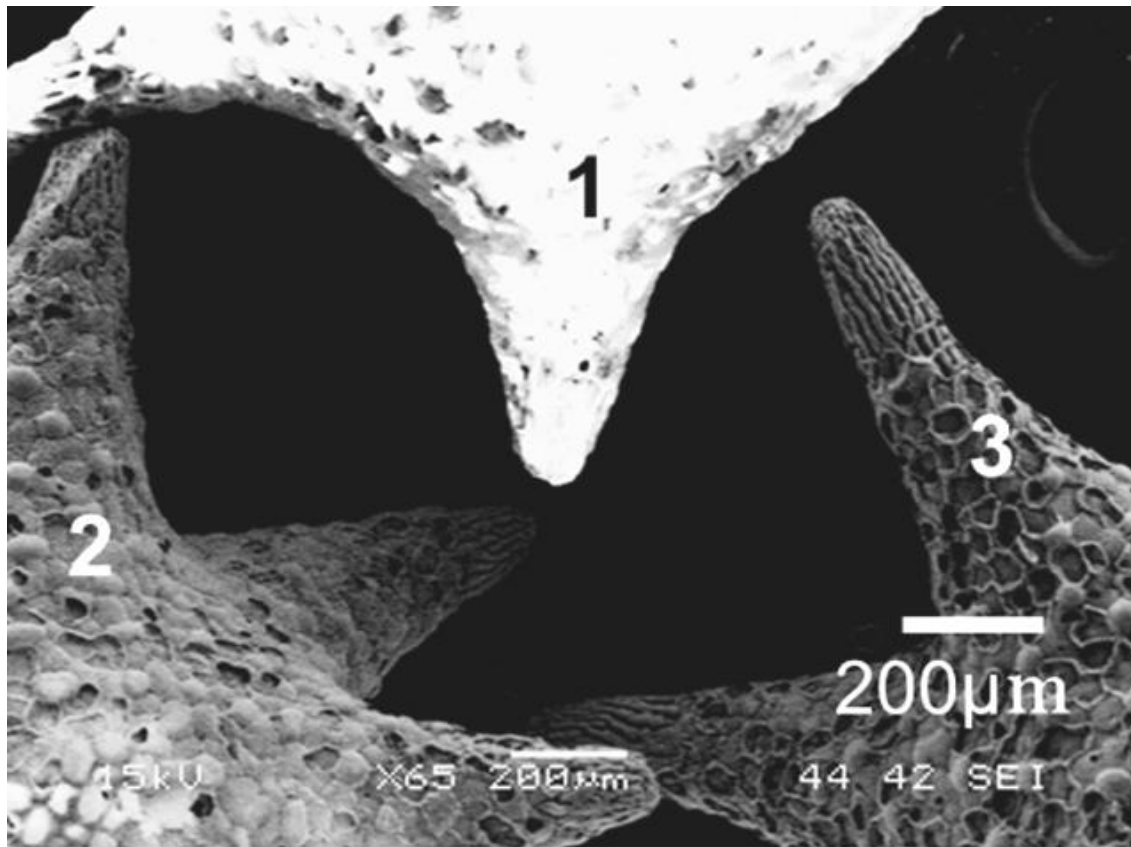


図 1.11. 星の砂の 2 次電子像. (1)表面処理なし, (2)1wt. %の EMI-CH<sub>3</sub>COO 滴下, (3)エレガードをスプレー.

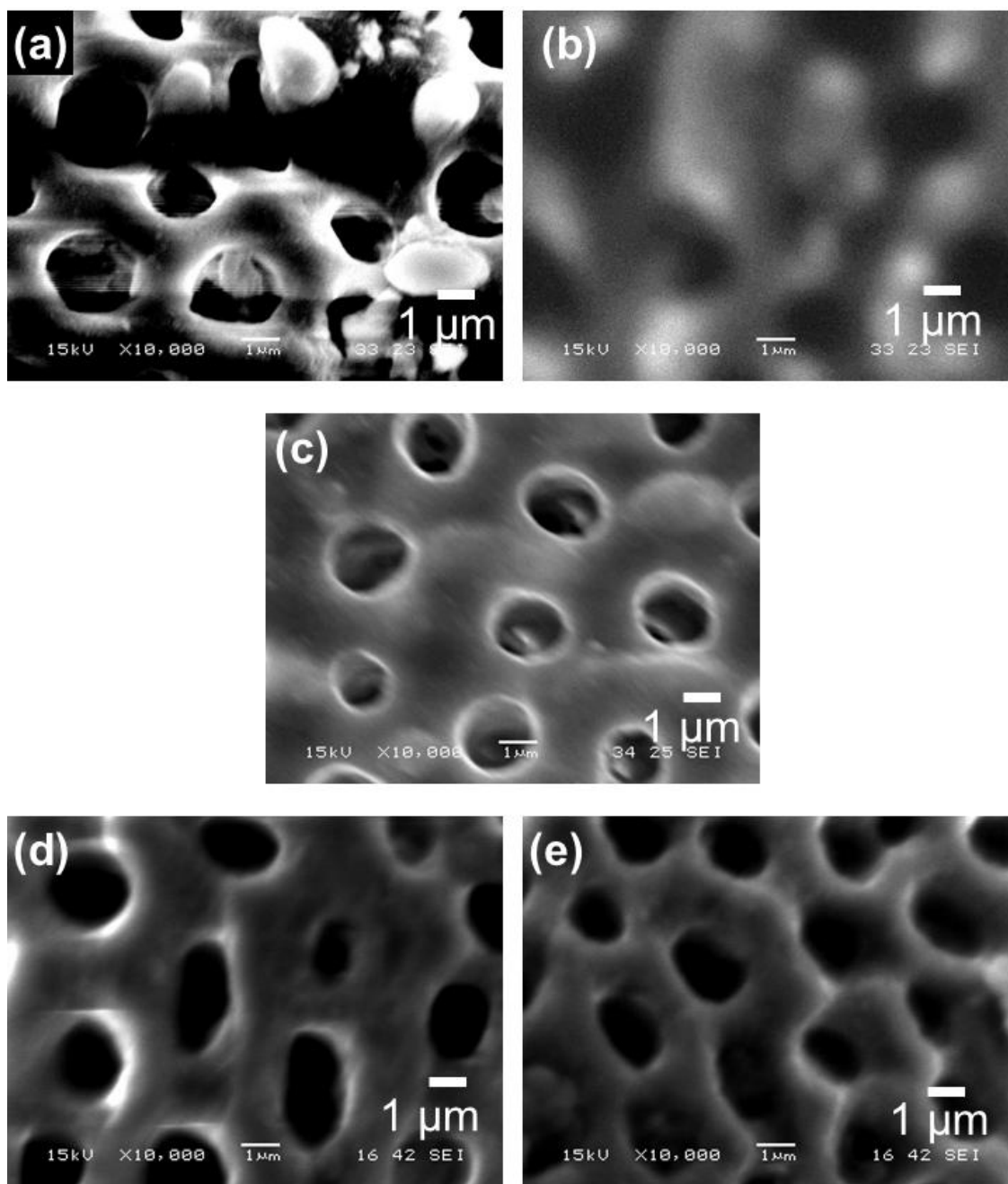


図 1.12. (a)表面処理を行っていない星の砂, (b) 100wt. %EMI-CH<sub>3</sub>COO を滴下した星の砂, (c)白金パラジウム合金をスパッタリングした星の砂, (d) 1wt. % エタノール希釈 EMI-CH<sub>3</sub>COO を滴下した星の砂, (e)エレガードをスプレーした星の砂 2 次電子像.



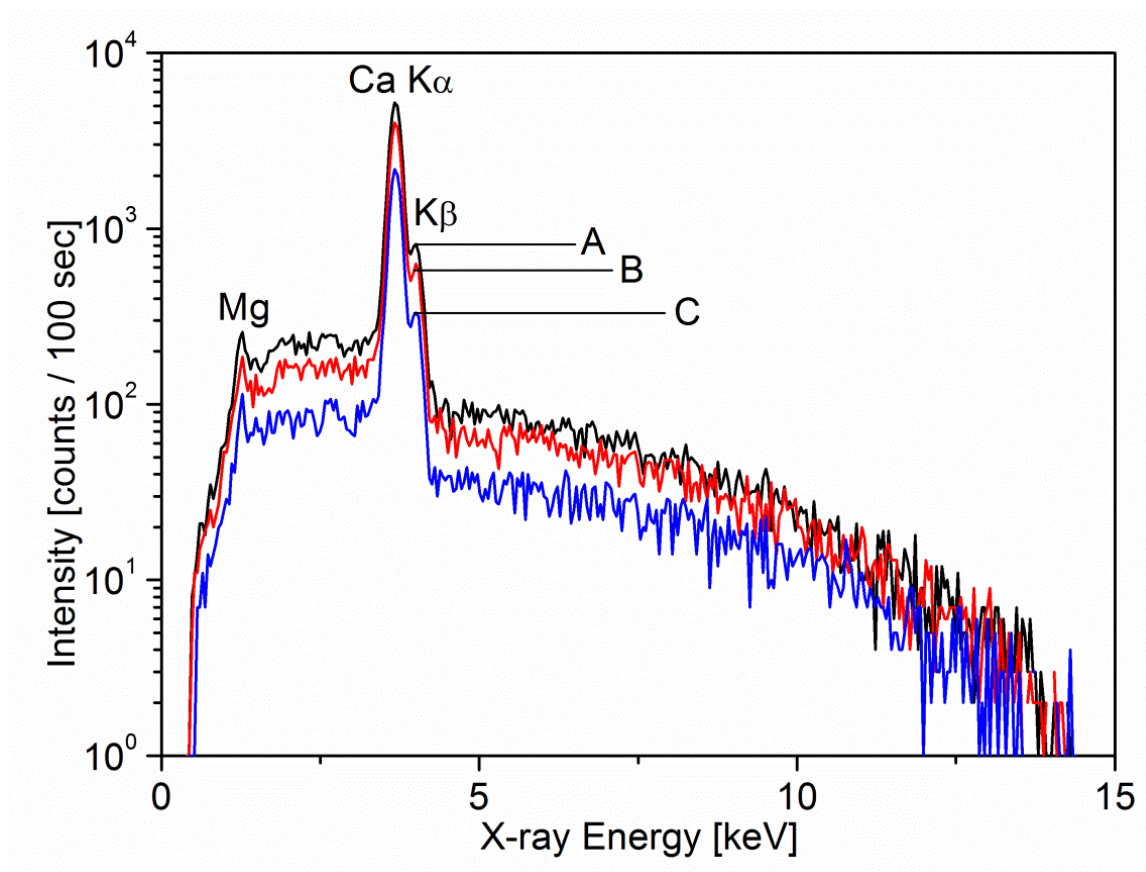


図 1.13. 星の砂の SEM-EDX スペクトル. (A)表面処理をしていない場合, (B) エタノールで 1wt. %に希釈した EMI-CH<sub>3</sub>COO を滴下した場合, および(C)エレガードをスプレーした場合.



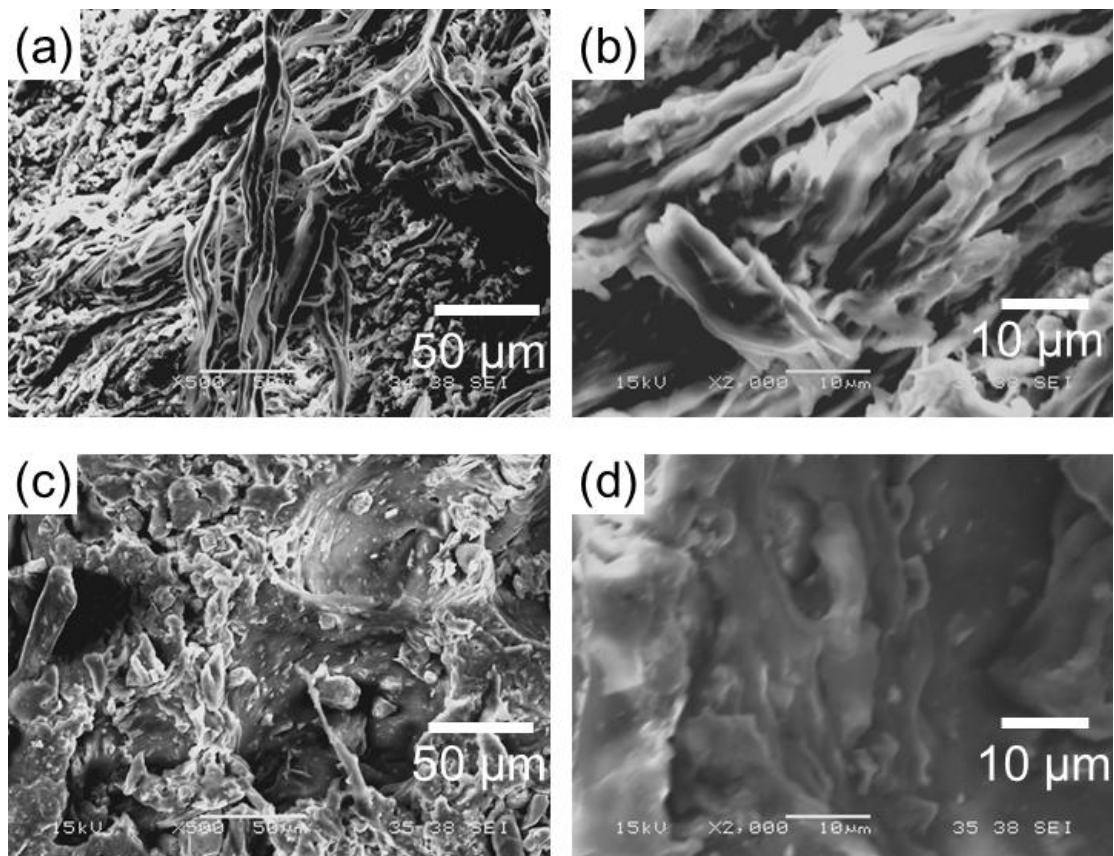


図 1.14. (a)ブランド品皮財布を SEM で観察した 2 次電子像, (b)は(a)の拡大 2 次電子像, (c)偽ブランドの SEM の 2 次電子像, (d)は(c)の拡大 2 次電子像.

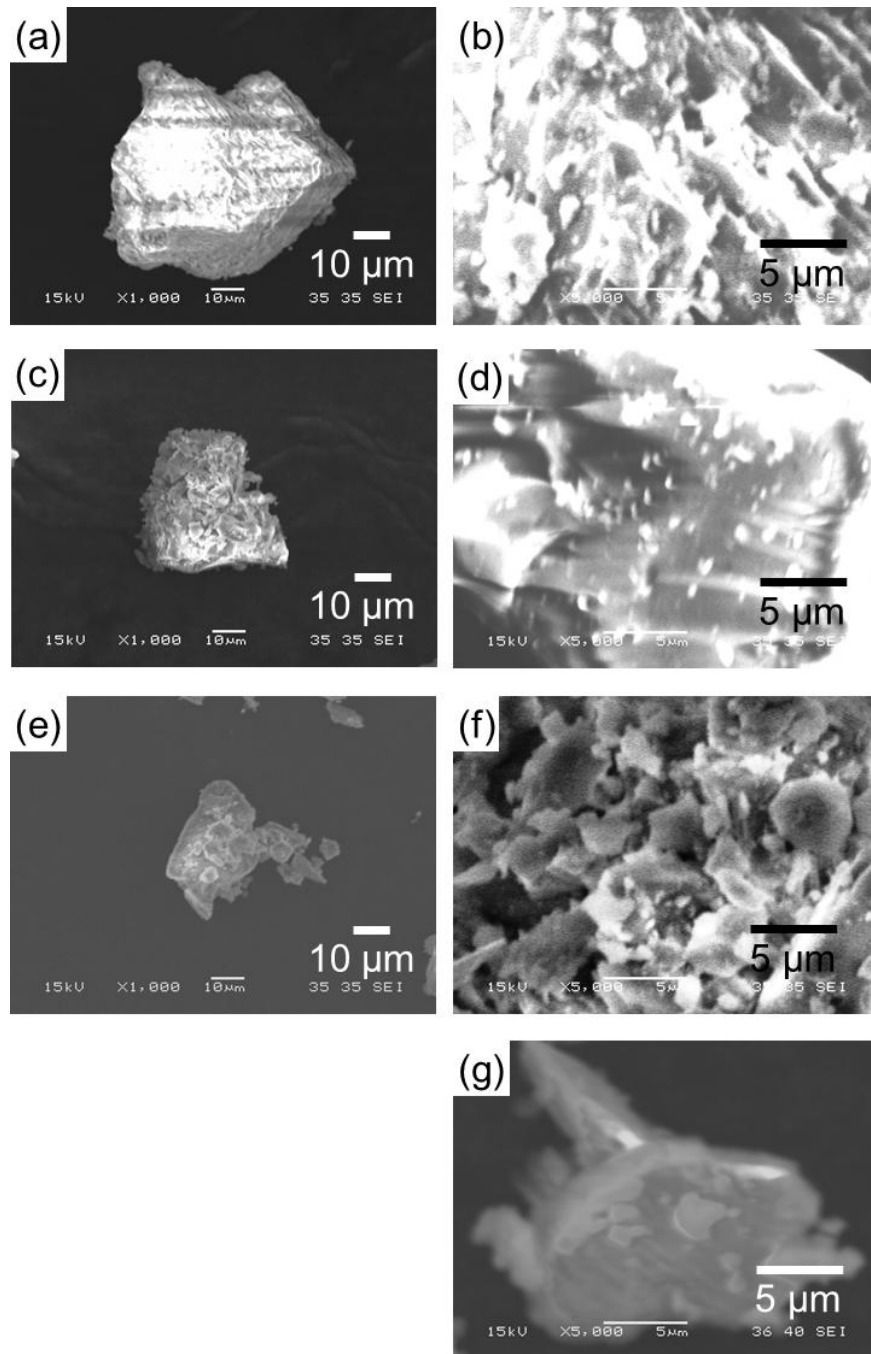


図 1.15. 帯電防止処理を行っていない火山灰試料の 2 次電子像. (a)粒子径 70 $\mu\text{m}$ (10 $\mu\text{m}$  空間分解能の 2 次電子像), (b)粒子径 70 $\mu\text{m}$ (5 $\mu\text{m}$  空間分解能の 2 次電子像), (c)粒子径 50 $\mu\text{m}$ (10 $\mu\text{m}$  空間分解能の 2 次電子像), (d) 粒子径 50 $\mu\text{m}$ (5 $\mu\text{m}$  空間分解能の 2 次電子像), (e)粒子径 20 $\mu\text{m}$ (10 $\mu\text{m}$  空間分解能の 2 次電子像), (f)粒子径 20 $\mu\text{m}$ (5 $\mu\text{m}$  空間分解能の 2 次電子像), (g)粒子径 10 $\mu\text{m}$ (5 $\mu\text{m}$  空間分解能の 2 次電子像).

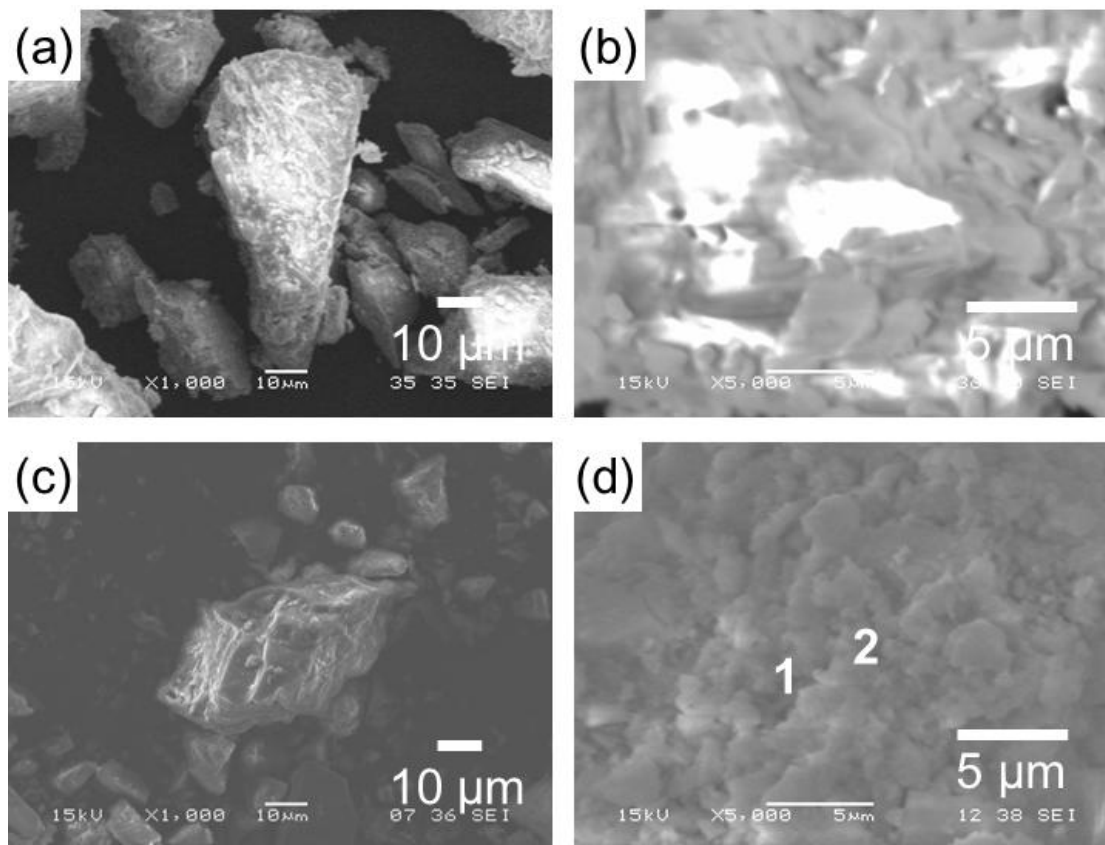


図 1.16. 帯電防止処理を行っていない粒子径  $70\mu\text{m}$  の火山灰試料の(a) $10\mu\text{m}$  空間分解能の 2 次電子像, (b) $5\mu\text{m}$  空間分解能の 2 次電子像およびエタノールで 1wt. % に希釈した EMI- $\text{CH}_3\text{COO}$  を滴下した粒子径  $70\mu\text{m}$  の火山灰試料の(c) $10\mu\text{m}$  空間分解能の 2 次電子像, (d) $5\mu\text{m}$  空間分解能の 2 次電子像, 図(d)中の 1 および 2 はそれぞれに図 1.17 中の(1)および(2)に対応する.

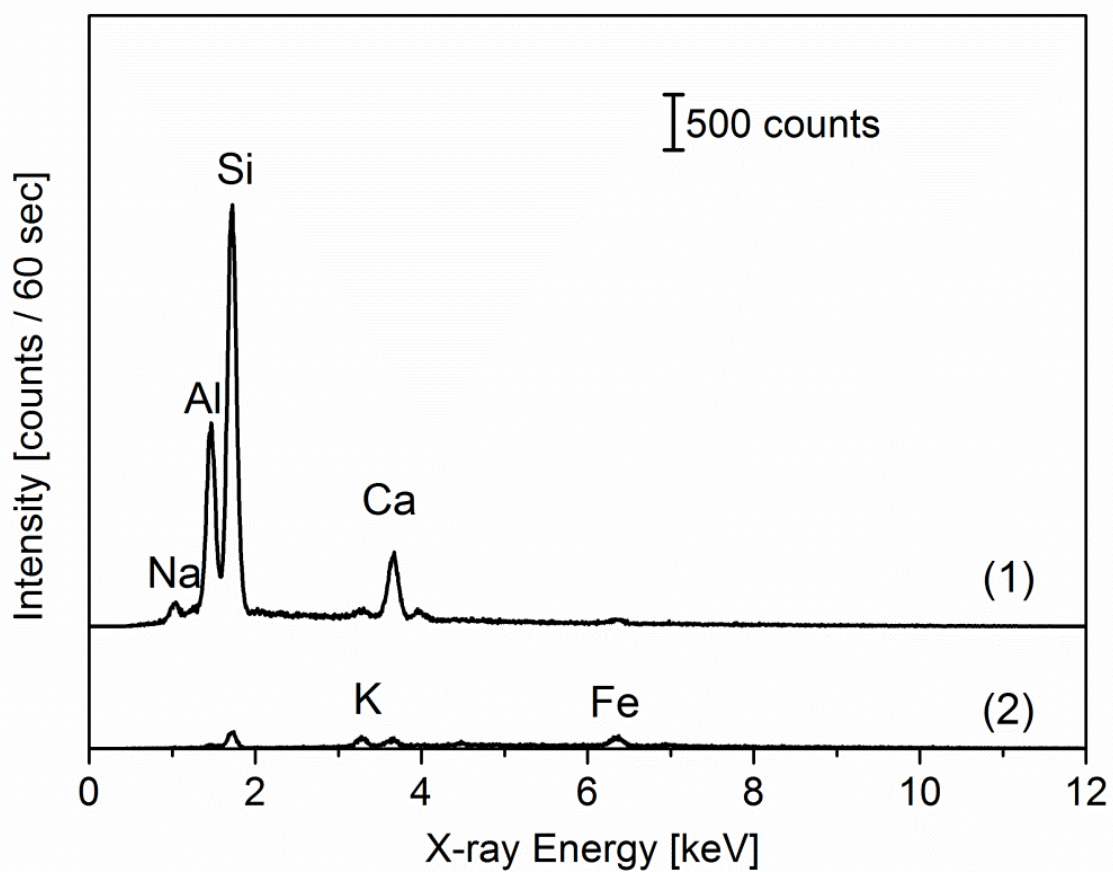


図 1.17. エタノールで 1wt. %に希釈した EMI-CH<sub>3</sub>COO を滴下した 70 $\mu$ m の火山灰試料の EDX による点分析結果. 図中の(1)および(2)はそれぞれ図 1.16(d)の 1 および 2 に対応する.

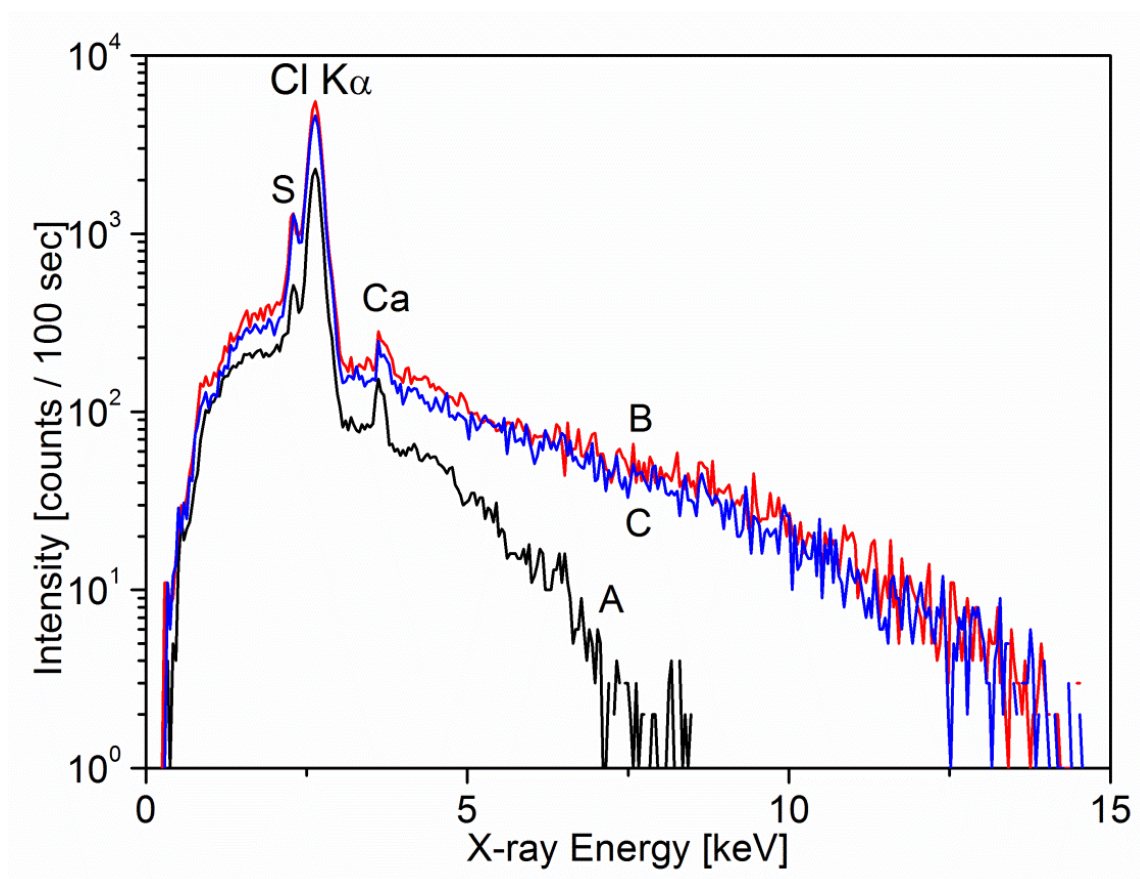


図 1.18. 天然ゴム試料の SEM-EDX スペクトル. (A)表面処理を行っていない場合, (B)エタノールで 1wt. %に希釈した EMI-CH<sub>3</sub>COO を滴下した場合, (C)エレガードをスプレーした場合.

## 第二章 SEM-EDX におけるオーディオアンプ X 線計数

**要旨:** 走査型電子顕微鏡にエネルギー分散型 X 線検出器を追加して微小部の元素分析を行なう分析装置は広く用いられている. EDX では最近ではシリコンドリフト検出器を用いることが多くなった. シリコンドリフト検出器ではデジタル・シグナル・プロセッサをブラックボックスとして用いて X 線スペクトルを測定する. しかし, オーディオ用の安価なアンプを流用し, 自分でプログラミングしたデジタル信号処理ソフトウェアを使っても十分に分析に耐えうるスペクトルが得られ, より簡単に測定できることを報告する.

なお, 本章は以下の論文に基づいている

澤龍, 中江保一, 森川悠佑, 河合潤: X 線分析の進歩, **42**, 111 (2011).

### 2.1 はじめに

当研究室では様々な新方式の蛍光 X 線分析や, 小型装置の開発を行ってきた [1-4]. 走査電子顕微鏡 (SEM) に SDD (silicon drift detector) を自分で取り付けて SEM-EDX 分析を行えることを数年前に報告したが [5], 今回は, SDD の計測回路として高価な専用 DSP (digital signal processor) チップの代わりに Windows コンピュータ・ソフトウェアと安価な音声デジタイザによる SEM-EDX 測定の可能性を示す.

今回用いたソフトウェアは, 当研究室で中江が開発した信号処理用のソフトウェアであり, 近年のコンピュータに備わっている高分解能の音声用デジタイザと共に用いる事ができる. ノート型コンピュータとその上で動作するソフトウェアを使用することで, 波高分析装置や DSP 専用チップを用いることなく, X 線分析を行うことが可能である [6]. プリアンプからの検出器信号を音声用デジタイザによってデジタル化し, CdTe 検出器及び Si-PIN 検出器による X 線スペクトルの測定に成功したことを 2010 年に報告した [7].

今回の実験に用いた音声用デジタイザは  $1.4 V_{\text{rms}}$  の信号を 2 チャンネル, 24 ビット, 1 秒当たり 192000 サンプルング [192 kilo-Samples/second (kS/s)] の分解能で記録することができる楽器用アンプ (Roland UA-101 Hi-Speed Audio Capture) である. X 線検出器専用 DSP では 10 MS/s 以上のデジタイザが主流であり [8], 遅すぎるのではないかと思われるかもしれないが, 15 kcps (ナイキスト周波数の 20 %) 程度の計測であれば十分使用可能である.

X 線計測では, SDD メーカーから SDD と同時に提供される専用の DSP が広く用いられているが, これは内部の信号処理がブラックボックス化されており, 最終的に得られたスペクトルだけをコンピュータに送信している. アルゴリズムが公開されているものもあるが, FPGA (Field-Programmable Gate Array, 購入者がプログラミングできる集積回路) として提供されており, 処理内容の改変は困難である. それに対して, 当研究室で開発したソフトウェア [6, 7] はソースコードも公開されている. また実際の信号処理を行う箇所がプラグインという形で完全に独立している. したがって, 信号処理部分だけの変更であれば基礎的なプログラミングの知識があれば必要なパラメータの追加や処理演算の改変が容易である.

本稿では, 音声デジタイザを用いて, SDD 付属の DSP を用いることなく SEM-EDX による X 線スペクトルを得る方法について報告する.

## 2.2 実験

アルミニウムとチタンの小片を試料として SEM による観察と EDX による X 線分析を行った. 本実験で用いた SDD で測定できるエネルギーの下限に近い Al とその約 3 倍のエネルギー位置に  $K\alpha$  線が観測される Ti を測定対象とした. 2 つの小片をカーボンテープで試料台に固定し SEM で観察を行うとともに, EDX による X 線分析を行った. SEM は日本電子低真空走査電子顕微鏡 JSM-5610LVS を使い, Ourstex 社の SDD を組み込んで EDX を測定した. スペクトル測定は倍率 35 倍, 加速電圧 15 kV, 電子電流 100  $\mu\text{A}$  で行い, 測定時間は 600 秒とした. SDD 検出器のプリアンプ出力信号を音声デジタイザでデジタル化し, ノート型コンピュータ上のソフトウェアによって波形整形及び波高分析を行った. また, SDD に付属した Ourstex 社製 DSP を用いた測定も同時に行い, 得られたスペクトルを比較した.

付属の DSP を用いた場合, 検出器からの信号は DSP の入力部の A/D コンバータによってデジタル化され信号処理を施され, 加工されたスペクトルがコンピュータに送られる. 対して, オーディオ入力を用いた場合には検出器からの信号を音声デジタイザによってデジタルデータ化しノートパソコン上のソフトウェアによって信号処理を行う. 今回の実験で用いたデジタイザの写真を Fig. 2.1 に示す.

### 2.3 結果と考察

Fig. 2.2 に今回の実験により得られたスペクトルを示す. Fig. 2.2 A が音声用デジタイザによって検出器信号をデジタル化し, ソフトウェアによって信号処理したスペクトルである. Fig. 2.2 B が SDD 付属専用 DSP を用いて測定したスペクトルである. どちらのスペクトルもアルミニウムの  $K\alpha$  線とチタンの  $K\alpha$ ,  $K\beta$  線が観測されており, 音声デジタイザを用いた結果でも専用 DSP と同等のエネルギー分解能が得られた. 音声デジタイザにより得られた結果では, 入力ダイナミックレンジが  $1.4 V_{rms}$  だったのに対して SDD のプリアンプの出力が  $2 V_{rms}$  と大きかったために 3 keV 位置にダイナミックレンジの不足によって人工的なノイズが見られる. しかし, 専用 DSP による結果 (Fig. 2.2 B) との比較からも, 測定に問題の無いレベルのノイズと言える.

スペクトル生成に最適なパラメータを求めるために, SDD 線検出器の出力を録音したデータを再生しながら微分点数の違う複数の Savitzky-Golay フィルタ (2 次, 15 から 51 の奇数点) を使用して 17 のスペクトルを得た. 測定系の等価雑音電荷 (Equivalent Noise Charge, ENC) は時定数 ( $\tau$ ) の関数として  $ENC^2 \sim A \times \tau + B/\tau$  ( $A$ ,  $B$  は回路によって決まる時定数と独立な係数) と表される [8, 9]. これらのスペクトルから得られたアルミニウム  $K\alpha$  (1.487 keV) での微分点数による半値幅が最も小さくなる微分点数 17 点を今回の測定では使用した.

### 2.4 おわりに

音声デジタイザとソフトウェア DSP を用いた X 線分析が可能になり, いまや DSP は安価に自作できる時代となった. サンプル毎のビット深度が大きい音声デジタイザを使用した方が高いエネルギー分解能が得られる場合もある. 信号



処理の計算内容がブラックボックス化されてしまっている市販のデジタル・シグナル・プロセッサよりも自分で簡単に改変できるプログラムを使うことでより信頼できるデータを得ることもできる。既に広く普及しており簡単、安価な音声入力装置（約 5 万円）は、将来、DSP として用いることが可能である。

## 参考文献

- [1] 井田博之, 河合潤: X 線分析の進歩, **35**, 81 (2004).
- [2] 国村伸祐, 井田博之, 河合潤 : X 線分析の進歩, **40**, 243 (2009).
- [3] 国村伸祐, 河合潤: X 線分析の進歩, **41**, 29 (2010).
- [4] 弘栄介, 山本孝, 河合潤: X 線分析の進歩, **41**, 195 (2010).
- [5] 石井秀司, 河合潤 : X 線分析の進歩, **37**, 281 (2006).
- [6] Y. Nakaye and J. Kawai: X-Ray Spectrometry, **39**, 318 (2010).
- [7] 中江 保一, 河合潤: X 線分析の進歩, **41**, 189 (2010).
- [8] E.Grams, K.G.Lynn, M.Weber, B.DeChillo, J.R.McWilliams: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., A*, **311**, 529 (1992).
- [9] E.Lorenz, S.Natkaniec, D.Renker, B.Schwartz: *Nucl.Instrum. Methods Phys. Res., A*, **344**, 64 (1994).

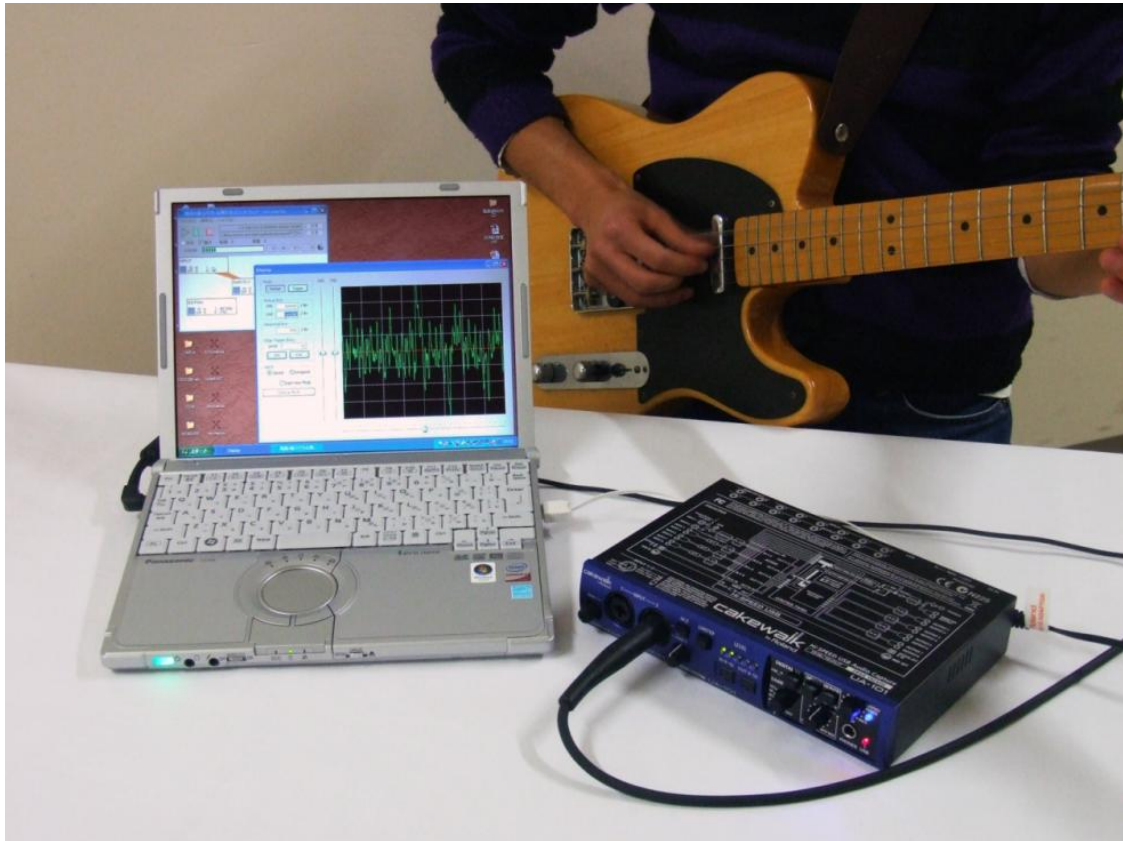


Fig. 2.1 Structure of analyzing sensing head for portable EDX Photograph shows the digital recording system on playing the guitar. Sound of the guitar is recorded on a notebook computer with an audio digitizer. The digitizer and recording software on the computer are the same as those used as the X-ray spectrometer of the present experiment.

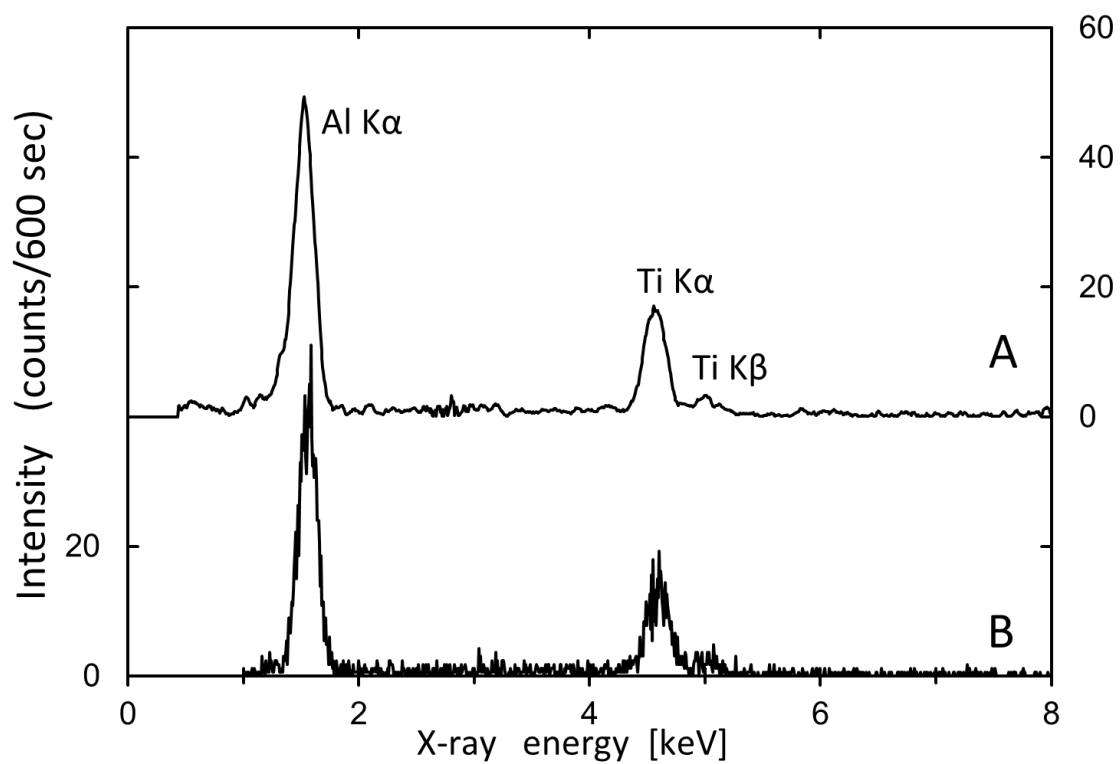


Fig. 2.2 SEM-EDX spectra of Ti and Al. (A) Recording by the audio digitizer. (B) X-ray spectroscopy DSP.



## 第三章 ブランド品財布と偽造品の SEM-EDX を用いた像観察および組成分析

**要旨:** ブランド革財布の偽造品は市場で時折販売されているが、我々は走査型電子顕微鏡エネルギー分散型 X 線分析法 (SEM – EDX) によって真偽を見分ける方法を提案する。SEM-EDX 分析の結果、偽物の財布からは強い塩素ピークが観測された。

なお、本章は以下の論文に基づいている  
澤 龍, 河合 潤: X 線分析の進歩, **43**, 471 (2012).

### 3.1 はじめに

ブランド品の偽造品は市場で時折本物と称して販売されている。偽造品の多くは本物と外見をそっくりなように製造されており、素人には見た目で本物と偽造品を区別することが難しい。しかし、偽造品の多くはその生産コストを抑えるために本物とは異なる材料を用いて製造されている。そこで、本研究では材料分析の角度から走査電子顕微鏡 (SEM) 観察およびエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) によりブランド品の本物と偽造品の判別の可能性を調査した。

今回用いた試料のブランド財布の本物と偽造品の写真を Fig. 3.1 示す。それぞれの財布からハサミで  $5\text{ mm}^2$  程度切り取り試料とした。

### 3.2 実験

試料の観察は走査型電子顕微鏡 (日本電子, JSM-5610LVS) を用い、加速電圧を 15 kV に設定して、ビーム電流 85 pA, 真空度  $10^{-3}\text{ Pa}$  で二次電子像を観察した。試料は絶縁体であるため、観察中の帯電を防ぐため、希釈イオン液体を用いた帯電防止方法を採用した[1, 2]。観察前に希釈したイオン液体 1 - エチル-3 - メチルイミダゾリウムアセテート (EMI-Tf<sub>2</sub>N) をエタノールで  $10^{-2}\text{ wt. \%}$  に希釈

した溶液を爪楊枝を用いて滴下した。元素分析はエネルギー分散型 X 線分析装置で行い、シリコンドリフト検出器 (Ourstex, SSD system) を用い、当研究室でこれを前述の走査型電子顕微鏡に付加して測定した[3]。EDX の測定時間は 600 秒、分析領域は 0.04 mm とした。

### 3.3 結果と考察

希釈したイオン液体を滴下した試料を SEM で観察した二次電子像を Fig. 3.2 に示す。微小領域の観察においても帯電しない鮮明な二次電子像を得ることができた。しかしながら、これらの二次電子像から本物と偽造品の違いは判断できなかった。

次に、本物と偽造品について EDX 分析を行った。その結果を Fig. 3.3 に示す。どちらの試料にもシリコン、リン、硫黄および塩素の特性 X 線のピークが現れた。本物の EDX スペクトルの中でリンの  $K\alpha$  線が最も強かったのに対して、偽造品は塩素の  $K\alpha$  線が最も強く現れた。偽造品に強く塩素の  $K\alpha$  線が現れた原因は合成皮革中に塩化ビニルなどが含まれているためであると考えられる。以上の結果より、EDX 分析において、今回の偽造品では塩素  $K\alpha$  線の強度を比較すれば、ブランド財布の本物と偽造品を判別することができることがわかった。

### 4.4 おわりに

ブランド財布の本物と偽造品を SEM 観察および EDX による組成分析によって、判別できるか検討を行った。縫い目の数などを SEM 像観察すれば見分けることができると言われているが、革自体の表面の SEM 観察では、ブランド財布の本物と偽造品を見分けることはできなかった。EDX 分析では、偽造品は塩素の  $K\alpha$  線が本物と比較して強く現れることがわかった。EDX 分析において、塩素の  $K\alpha$  線の強度を比較すれば、ブランド財布の本物と今回の偽造品との判別ができる。

## 参考文献

- [1] 澤 龍, 今宿 晋, 一田 昌宏, 河合潤 : 表面科学, **32**, 659 (2011).
- [2] S. Imashuku, T. Kawakami, L. Ze, J. Kawai: *Microsc. Microanal.*, **18**, 365 (2012).
- [3] 石井秀司, 河合潤 : X線分析の進歩, **37**, 281 (2006).



(a)



(b)

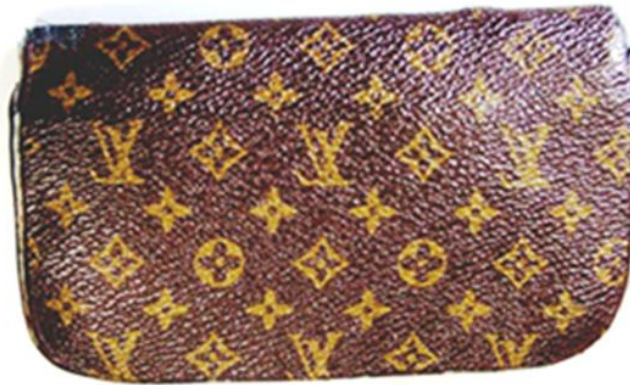


Fig. 3.1 Photo of (a) genuine and (b) counterfeit leather wallets.

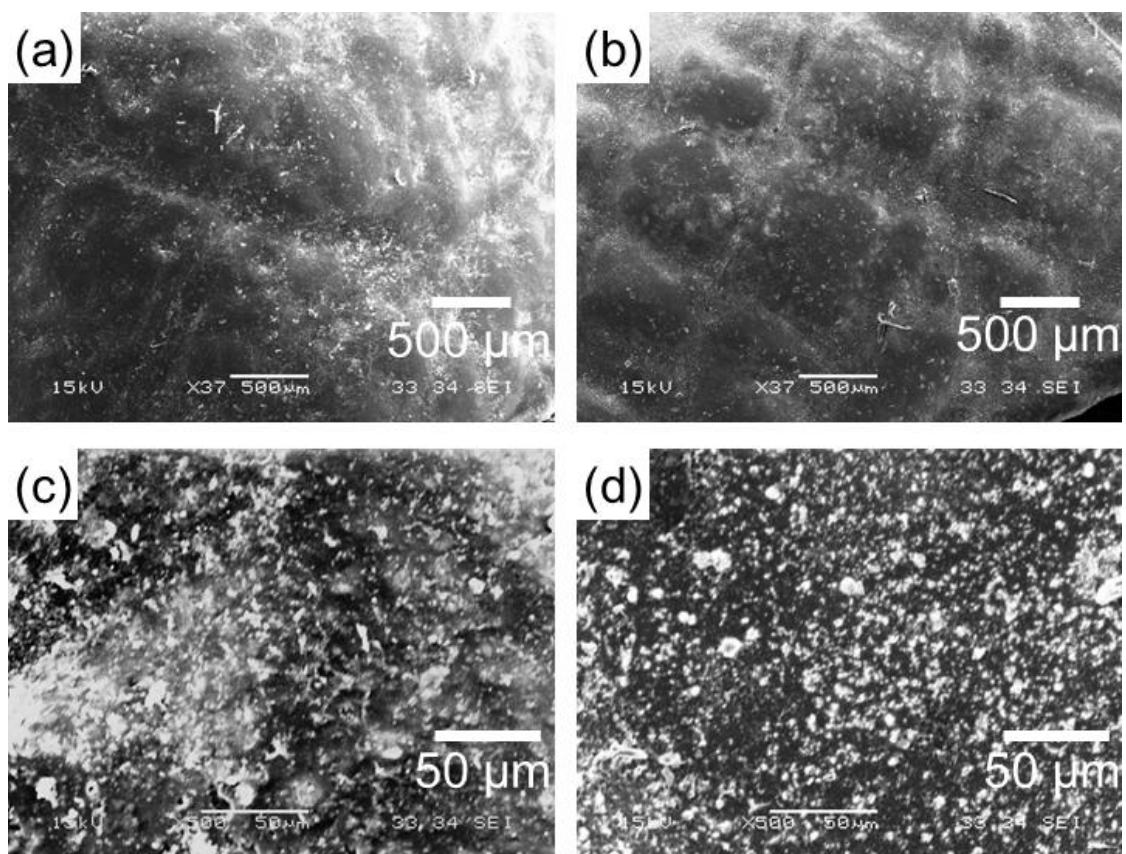
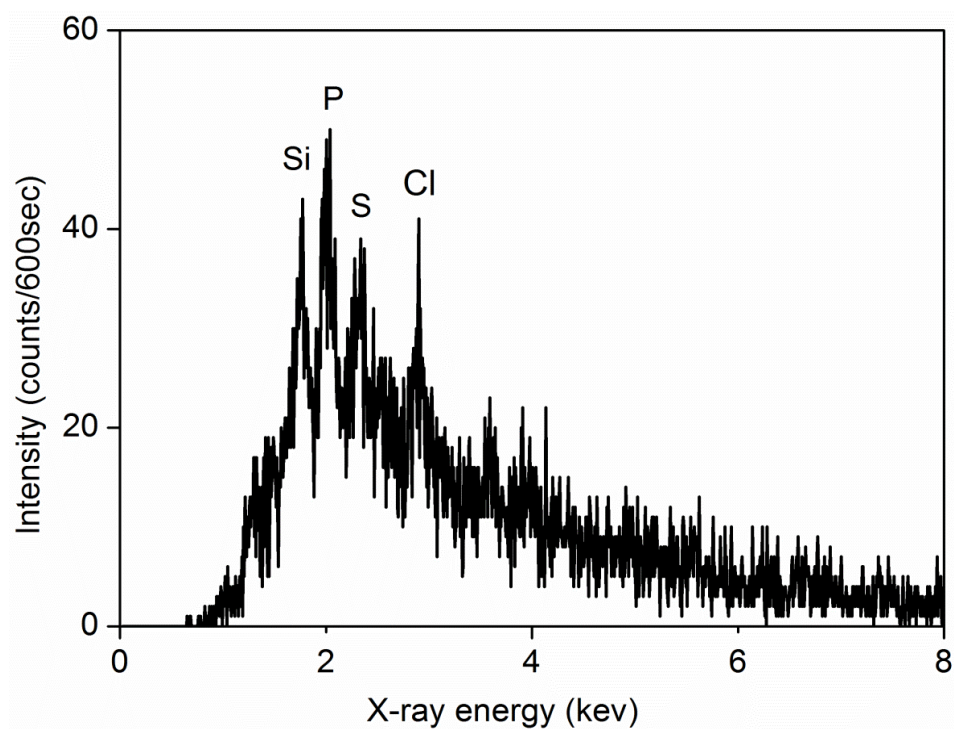


Fig. 3.2 SEM images (secondary electron) of (a, c) genuine and (b, d) counterfeit leather wallets.

(a)



(b)

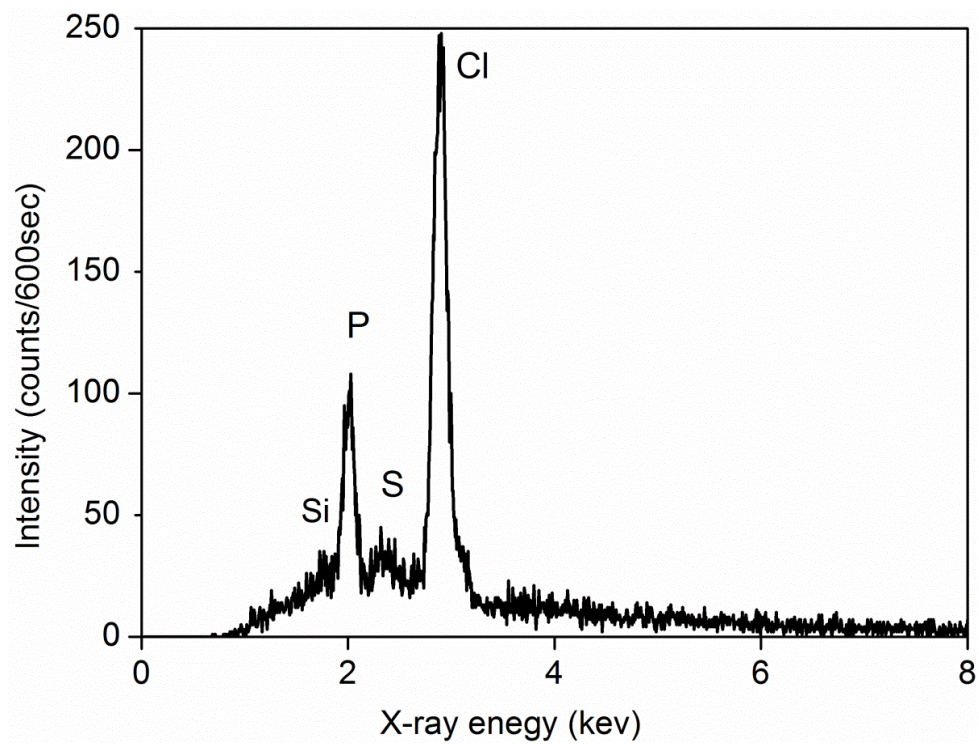


Fig. 3.3 EDX spectra of (a) genuine and (b) counterfeit leather wallets.

## 第四章 希釈イオン液体による絶縁性試料の高倍率における SEM 像観察および EDX による組成分析

**要旨:**イオン液体をアセトンあるいはエタノールで濃度  $10^{-2}$  wt.% に希釈した溶液を絶縁性試料に数マイクロリットル滴下し、倍率 5000 倍でも白金パラジウム合金をイオンスパッタリングした場合と同程度の鮮明な走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を得ることに成功した。また、硫黄を成分として含まないイオン液体をエタノール  $10^{-2}$  wt.% に希釈した溶液を用いれば、SEM-EDX による硫黄の定性分析も可能であり、ZAF 法を用いた定量分析も可能であった。

なお、本章は以下の論文に基づいている

澤 龍, 今宿 晋, 一田 昌宏, 河合 潤: 表面科学, **32**, 659(2011).

### 4.1 はじめに

イオン液体とは、室温付近において液体状態でイオンのみから構成される流体のことであり、空気や水に対して安定に存在するイオン液体が発見されて以降、注目されるようになった。空気や水に対して安定に存在するイオン液体は、1989 年に五十嵐らによって最初に報告されたパーフルオロオクタン酸イオン (PFOA<sup>-</sup>) と第四級アンモニウムイオンから成るイオン液体であったが[1], 当時はあまり注目されなかった[2]. その後、1992 年に Wilkes らによってテトラフルオロホウ酸塩 (1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate: EMI-BF<sub>4</sub>)[3] が報告され、イオン液体に関する研究が盛んに行われるようになった。イオン液体は不揮発性、不燃性およびイオン伝導度が高いといった特徴を有することから、リチウムイオン電池や電気二重層キャパシタの電解質など電気化学の分野での

研究が盛んに行われている。桑畑らは、イオン液体の特徴の中でも、不揮発性と高いイオン伝導度に着目して、絶縁性試料をイオン液体中に浸漬あるいは塗布後、走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察すると、帯電せずに観察できることを報告した[4-6]。また、イオン液体をエタノールなどの溶媒で希釈した溶液であっても、帯電せずに SEM 像観察できることも報告されており[6-11]、この方法は桑畑らによってすでに特許化されている[12]。この特許には、希釈する濃度に関する記述は一切ないが、EMI-BF<sub>4</sub>を純水で 1 wt. % に希釈した溶液[10] が、報告されている中では最もイオン液体の濃度が低い。一般的に微細粒子を除く絶縁性試料を SEM 像観察する際、観察前に金属や炭素といった導電性の薄膜を真空蒸着あるいはイオンスパッタリングで、数十ナノメートル成膜して、SEM 像観察中の帯電を防ぐ必要がある。試料の形状が複雑であれば、均一に導電性薄膜を成膜するために、一回の成膜後、真空を破って試料を回転させて再び成膜するという操作を数回行う必要がある。一方、このイオン液体を用いた帯電防止方法は、SEM 像観察前に絶縁性試料をイオン液体あるいは希釈したイオン液体中に浸漬させるだけでよく、これまでの真空蒸着やイオンスパッタリングによる帯電防止法に比べて、格段に簡便な方法である。また、広く用いられているイオン液体の構成元素は、水素、ホウ素、炭素、窒素、酸素、フッ素および硫黄であり、イオン液体の構成元素以外であれば定性・定量分析が可能であり、イオン液体を希釈した溶液を用いればイオン液体構成元素の定性・定量分析も行うことができる可能性がある。以上のことからイオン液体は SEM-EDX 観察において、絶縁性試料の帯電防止剤として非常に有望である。

しかしながら、報告されている絶縁性試料をイオン液体に浸漬あるいは塗布させた SEM 像の倍率は高くても 1000 倍程度であり[4-7, 9-11]、高倍率で数マイクロメートルオーダーの微細構造を観察した報告はない。絶縁性試料をイオン液体に浸漬あるいは塗布することで、イオン液体が試料表面に比較的厚い膜を形成し、電子ビームを絞って高倍率観察した際、電子ビームが試料表面まで届かず、高倍率における SEM 像観察を困難にしている。また、絶縁性試料を EPMA や SEM-EDX で元素分析した際、イオン液体に含まれる元素、特に軽元素が分析の妨害となり、EPMA や EDX による試料の定性・定量分析も困難になると考えられる。

そこで、絶縁性試料上に薄いイオン液体の膜を塗布して、高倍率における SEM 像観察の可能性を調べ、さらにこれらの試料について EDX による定性・定量分析の可能性についても検討したので報告する。

## 4.2 実験

### 4.2.1 試料準備

観察に用いた試料は有孔虫 (バシユロジブシナ的一种:*Baculogypsina* sp., 沖縄のおみやげで俗にいう"星の砂" (以下, 星の砂と呼ぶ)) であり, 炭酸カルシウムを主成分とし, 体長は数百  $\mu\text{m}$  ~ 数 mm であり, 直径 1  $\mu\text{m}$  程度の空隙を有する [13]. 試料にイオン液体を 1 マイクロリットル程度, 爪楊枝を用いて滴下した後, SEM 像観察を行った. 用いたイオン液体は, 1-ethyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]amide (EMI-Tf<sub>2</sub>N) と trimethyl-*n*-hexylammonium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]amide (TMHA-Tf<sub>2</sub>N) で, これらのイオン液体をアセトン (和光純薬工業, 特級) およびエタノール (和光純薬工業, 特級) で 1, 10<sup>-2</sup> および 10<sup>-4</sup> wt. % に希釈した溶液も用いた. 比較のために, 白金パラジウム合金をイオンスパッタした試料も SEM 像観察した. 白金パラジウム合金のイオンスパッタはイオンスパッタ装置 (日立 E-1030) を用いた.

### 4.2.2 試料観察および分析

試料の観察は走査型電子顕微鏡 (日本電子, JSM-5610LVS) を用い, 加速電圧を 15 kV に設定して, ビーム電流 85 pA, 真空度 10<sup>-3</sup> Pa 台で二次電子像を観察した. 元素分析はエネルギー分散型 X 線分析装置で行い, シリコンドリフト検出器 (OursTex, SSD system) を用い, 当研究室でこれを前述の走査型電子顕微鏡に付加した [14]. EDX の測定時間は 1000 秒とした. イオン液体および希釈したイオン液体の粘度は, 動粘度計 (CBC マテリアルズ, VM-1G シリーズ DD-1A) を用いて測定した.

## 4.3 結果と考察

### 4.3.1 SEM 像観察

本研究では, 星の砂をイオン液体に浸漬あるいは塗布するのではなく, 数マイクロリットル滴下することで, 星の砂上にイオン液体の薄い膜を形成させた.

星の砂に EMI-Tf<sub>2</sub>N と TMHA-Tf<sub>2</sub>N の二種類のイオン液体を滴下した試料、表面処理を行っていない試料および白金パラジウム合金をイオンスパッタリングした試料を SEM で倍率 500 倍で観察した二次電子像を Fig. 4.1 に示す。

表面処理を行わないと帯電して SEM 像観察できないとの報告[4, 5, 7, 12] があるが、表面処理を行っていない試料についても 50 倍程度の倍率では鮮明な画像が得られた。しかし、500 倍では Fig. 4.1 (c) に示すように帯電のため画像が流れ、全体として鮮明な画像が得られなかった。一方、イオン液体を滴下した試料については表面は帯電せずに鮮明な画像を得られることができたが、EMI-Tf<sub>2</sub>N を滴下した試料については Fig. 4.1 (a) の左上および右下の部分に見られるように空隙にイオン液体が詰り、鮮明な空隙の画像を得られない部分があった。

Fig. 4.2 からわかるように、この傾向は 5000 倍のときに顕著でイオン液体を滴下した試料においては、星の砂の鮮明な空隙の画像が得られなかった (Fig. 4.2 (a) および (b))。この原因は、イオン液体の粘度が高く (20°C において、EMI-Tf<sub>2</sub>N: 34 mPa s (34 cP)[15], TMHA-Tf<sub>2</sub>N: 247 mPa s (247 cP)[16])、イオン液体が星の砂の空隙に流れ込むことができなかったためと考えられる。そこで、イオン液体の粘度を低下させるために、アセトンおよびエタノールで二種類のイオン液体を 1, 10<sup>-2</sup> および 10<sup>-4</sup> wt. % に希釈し、星の砂に滴下して、5000 倍で SEM 像観察を行った。その結果を Fig. 4.3 および Fig. 4.4 に示す。EMI-Tf<sub>2</sub>N および TMHA-Tf<sub>2</sub>N のどちらのイオン液体においても、1 および 10<sup>-2</sup> wt. % に希釈したイオン液体を滴下した試料は白金パラジウム合金をイオンスパッタリングした試料と同程度の鮮明な画像を得ることができた。一方、10<sup>-4</sup> wt. % に希釈した場合は試料の表面が若干帯電して白くなった。10<sup>-4</sup> wt. % の濃度では、試料表面に存在するイオン液体の量が少なすぎ、試料表面の抵抗が高くなり、85 pA では表面が不均一に帯電していると考えられる。また、溶媒の違いによる二次電子像の大きな違いはなかった。なお、Fig. 4.3 および Fig. 4.4 において、空隙の大きさにばらつきがあるが、これは異なる試料を観察したためである。希釈したイオン液体の動粘度の測定を行ったが、今回用いた装置の下限 (10 mm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) よりも小さな値であったため測定できなかった。

#### 4.3.2 EDX による組成分析



4.3.1 の結果より、 $10^{-2}$  wt.% 以上の濃度に希釈したイオン液体を滴下した試料については鮮明な二次電子像を得ることができたため、これらの中でエタノールを用いて希釈したイオン液体を滴下した試料について倍率 500 倍で EDX 分析を行った。Fig. 4.5 に示すように EMI-Tf<sub>2</sub>N を用いた場合は 100 wt. % を除いて、星の砂由来のマグネシウム、アルミニウム、リンおよびカルシウムの特性 X 線のピークが現れた。しかし、Fig. 4.5 (a) の最上部のスペクトルに示すように 100 wt. % の EMI-Tf<sub>2</sub>N を用いた場合にはこれらのピークは現れなかった。これは、EMI-Tf<sub>2</sub>N の粘度が高いために試料表面に厚い膜を形成したためと考えられる。また、硫黄の K $\alpha$  線のピークは EMI-Tf<sub>2</sub>N によるものであり、EMI-Tf<sub>2</sub>N の濃度が低くなるに従って、硫黄の K $\alpha$  線の絶対強度も低下したが、 $10^{-2}$  wt. % に希釈しても完全にはなくならなかった。Fig. 4.5 (b) に示すように、TMHA-Tf<sub>2</sub>N を用いた場合については、EMI-Tf<sub>2</sub>N の場合と同様に TMHA-Tf<sub>2</sub>N の濃度が低くなるに従って、硫黄の K $\alpha$  線の絶対強度も低下した。Fig. 4.5 (b) の最上部のスペクトルに示すように 100 wt. % TMHA-Tf<sub>2</sub>N でも星の砂由来のマグネシウム、アルミニウム、リンおよびカルシウムの特性 X 線ピークが観察された。このことから、100 % の TMHA-Tf<sub>2</sub>N が星の砂上に形成した膜は 100 % の EMI-Tf<sub>2</sub>N が星の砂上に形成した膜より薄いと考えられる。TMHA-Tf<sub>2</sub>N は EMI-Tf<sub>2</sub>N より粘度が高いにもかかわらず、薄い膜を形成した理由は TMHA-Tf<sub>2</sub>N と試料との濡れ性が EMI-Tf<sub>2</sub>N と試料のそれより良いためと考えられる。

以上の結果より、エタノールで  $10^{-2}$  wt. % 程度に EMI-Tf<sub>2</sub>N および TMHA-Tf<sub>2</sub>N を希釈して、絶縁性試料に数マイクロリットル程度滴下することで、硫黄以外の元素については定性分析できることがわかった。

次に、硫黄の定性分析が行えるように、硫黄を含まないイオン液体 EMI-CH<sub>3</sub>COO を選び、エタノールで  $10^{-2}$  wt.% に希釈した溶液を用いて、SEM 像観察および EDX による組成分析を行った。その結果をそれぞれ Fig. 4.6 に示す。Fig. 4.6 (a) より、高倍率で SEM 像観察を行った際、EMI-CH<sub>3</sub>COO をエタノールで  $10^{-2}$  wt. % に希釈した溶液を用いても EMI-Tf<sub>2</sub>N と TMHA-Tf<sub>2</sub>N を希釈した溶液を用いた場合と同等の鮮明な画像が得られた。また、Fig. 4.6 (b) より EMI-CH<sub>3</sub>COO をエタノールで  $10^{-2}$  wt.% に希釈した溶液を用いると、硫黄の K $\alpha$  線のピークが現れず、硫黄についても EDX で元素分析できることがわかった。Fig. 4.6 (b) EMI-CH<sub>3</sub>COO 溶液を用いた星の砂のスペクトルについて、ZAF 法を用



いた定量分析を行った[17, 18]. 星の砂に含まれるカチオンが、マグネシウム、アルミニウムおよびカルシウムと仮定すると、それぞれのカチオンの濃度は、カルシウム 75 wt.%, マグネシウム 20 wt. %, アルミニウム 5 wt.% となった. この値は報告されている有孔虫のマグネシウムとカルシウムの重量濃度比 ( $\text{Mg}/\text{Ca} = 0.21$ )[19] と比較的近いので、この定量法は妥当であると考えられる.

#### 4.4 おわりに

EMI-Tf<sub>2</sub>N および TMHA-Tf<sub>2</sub>N をアセトンあるいはエタノールでこれまで報告されている希釈濃度よりも低い濃度  $1 \sim 10^{-2}$  wt.% の範囲に希釈したイオン液体を星の砂に数マイクロリットル滴下すると、5000 倍の高倍率でも、白金パラジウム合金をイオンスパッタリングした試料と同程度の鮮明な二次電子像を得ることができた. また、エタノールで希釈した EMI-Tf<sub>2</sub>N あるいは TMHA-Tf<sub>2</sub>N を含むイオン液体を滴下した星の砂を EDX で組成分析したところ、星の砂の成分元素であるマグネシウム、アルミニウム、リン、カルシウムおよびイオン液体の成分元素である硫黄が検出され、硫黄を含まない試料であれば元素分析は可能であることがわかった. 硫黄を成分として含まないイオン液体 EMI-CH<sub>3</sub>COO をエタノールで  $10^{-2}$  wt.% ( $10^{-3}$  M) に希釈した溶液を用いれば、硫黄の元素分析も可能になり、ZAF 法を用いて定量分析できることがわかった.

現在、化石の SEM 像観察は金属のイオンスパッタリングを帯電防止のために数回行う前処理を必要とする. 試料数の多い化石についてはこの処理を行うことができるが、試料数が少ない新種であろう化石や既記載種の完模式標本については保存の観点からこの処理を行うことができなかった. そのため、それらの化石については前処理なしで SEM 像観察を行っており、鮮明な画像を得ることが難しいという問題点があった. しかし、今回示した  $1 \sim 10^{-2}$  wt.% の濃度範囲に希釈したイオン液体を滴下する方法ならば、複雑な前処理を必要とせず、イオン液体はアセトンで簡単に洗浄できるため、これまでの化石の SEM 像観察における保存の観点からの問題を解決できる. 加えて、EMI-CH<sub>3</sub>COO は市販されているため、容易に希釈溶液を作製し、保存することができる利便性もある. したがって、今回我々が示した硫黄を含まないイオン液体 EMI-CH<sub>3</sub>COO をエタノールで  $10^{-2}$  wt.% に希釈した溶液を用いる方法は、化石の SEM-EDX 観察の帯電防止のみならず、標本の保存に対しても有用であることが結論できた.

## 文献文献

- [1] S. Igarashi and T. Yotsuyanagi: Proceedings of the Symposium on Solvent Extraction, Sendai (1989) p. 51.
- [2] 山口仁志 : ぶんせき, 608 (2007).
- [3] J. S. Wilkes and M. J. Zaworotko: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 965 (1992).
- [4] S. Kuwabata, A. Kongkanand, D. Oyamatsu and T. Torimoto: Chem. Lett. **35**, 600 (2006).
- [5] 桑畑進, 鳥本司 : 表面科学 **28**, 322 (2007).
- [6] S. Arimoto, M. Sugimura, H. Kageyama, T. Torimoto and S. Kuwabata: Electrochim. Acta. **53**, 6228 (2008).
- [7] 桑畑進, 鳥本司 : 表面技術 **59**, 801 (2008).
- [8] M. Inoue, M. Suganami, Y. Hashimoto, T. Iyasu, H. Saito, K. Moriguchi and T. Tanaka: Abstracts for the 5th International Symposium on Practical Surface Analysis, Gyeongju. 138 (2010).
- [9] Y. Ishigaki, Y. Nakamura, T. Takehara, N. Nemoto, T. Kurihara, H. Koga, H. Nakagawa, T. Takegami, N. Tomosugi, S. Miyazawa and S. Kuwabata: Microsc. Res. Tech. **74**, 415 (2011).
- [10] Y. Ishigaki, Y. Nakamura, T. Takehara, T. Shimasaki, T. Tatsuno, F. Takano, Y. Ueda, Y. Motoo, T. Takegami, H. Nakagawa, S. Kuwabata, N. Nemoto, N. Tomosugi and S. Miyazawa: Microsc. Res. Tech (2011) in pressd DOI: 10.1002/jemt.20989.
- [11] 奥山誠義, 佐藤昌憲, 赤田昌倫 : 繊維学会誌 **67**, 47 (2011).
- [12] 桑畑進, 鳥本司 : 特許第 4581100 号, 2010-11-17 (2010).
- [13] A R. Loeblich, Jr. and H. Tappan: "Treatise on Invertebrate Paleontology" Part C, Volume 2, (The Geological Society of America and The University of Kansas Press, New York 1964) p. C628.
- [14] 石井秀司, 河合潤 : X 線分析の進歩 **37**, 281 (2006).
- [15] P. Bonhôte, A-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram and M. Grätzel: Inorg. Chem. **35**, 1168 (1996).
- [16] T. Katase, S. Imashuku, K. Murase, T. Hirato and Y. Awakura: Sci. Technol. Adv. Mater. **7**, 502 (2006).

- [17]日本表面科学会編：“電子プローブ・マイクロアナライザー”(丸善株式会社, 東京 1998) p. 167.
- [18]木ノ内嗣郎：“EPMA 電子プローブ・マイクロアナライザー”(技術書院, 東京 2001) p. 192.
- [19]R. Raja, P. K. Saraswati, K. Rogers and K. Iwao: Mar. Micropaleontol. **58**, 31 (2005).

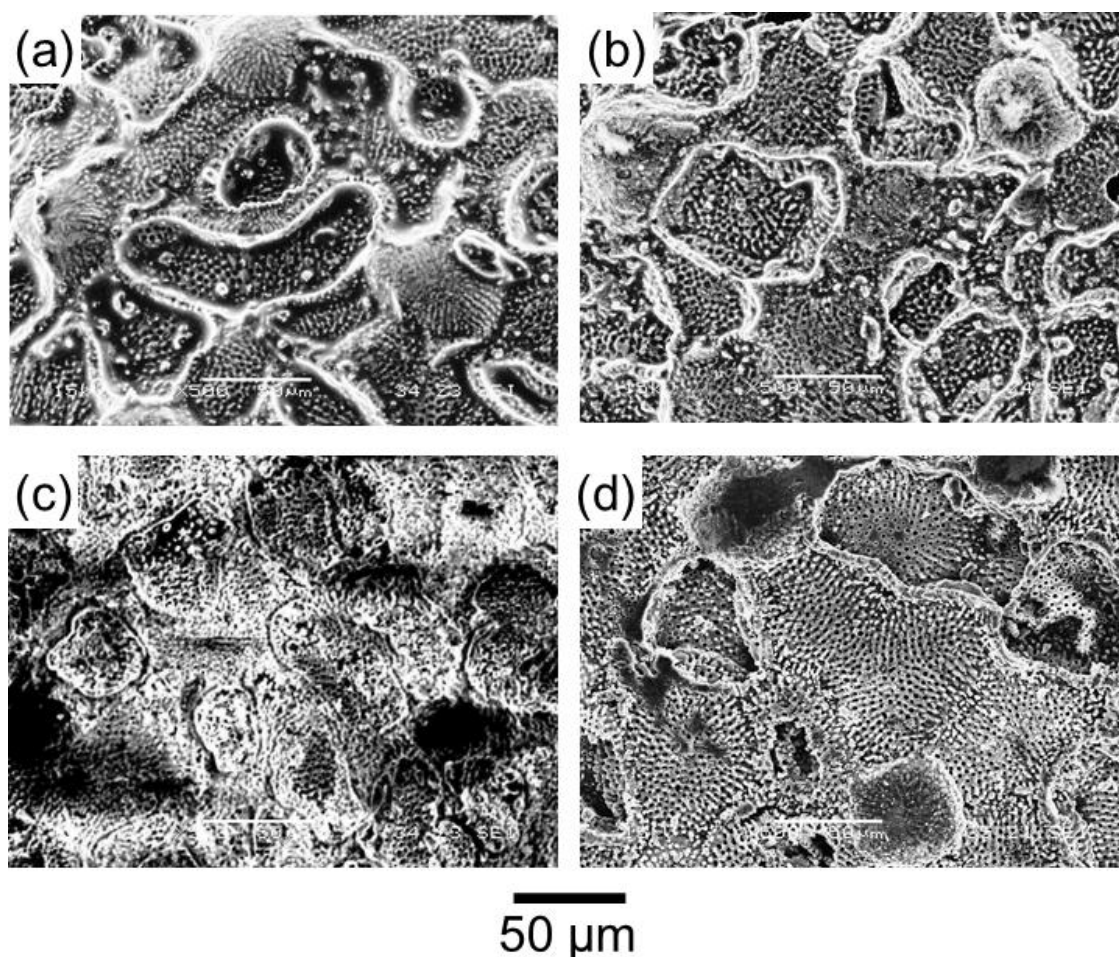


Fig. 4.1 Secondary electron images of *Baculogypsina* sp. (a) EMI-Tf<sub>2</sub>N and (b) TMHA-Tf<sub>2</sub>N were dropped onto, (c) without surface treatment, and (d) Pt-Pd ion sputtered at low magnification.

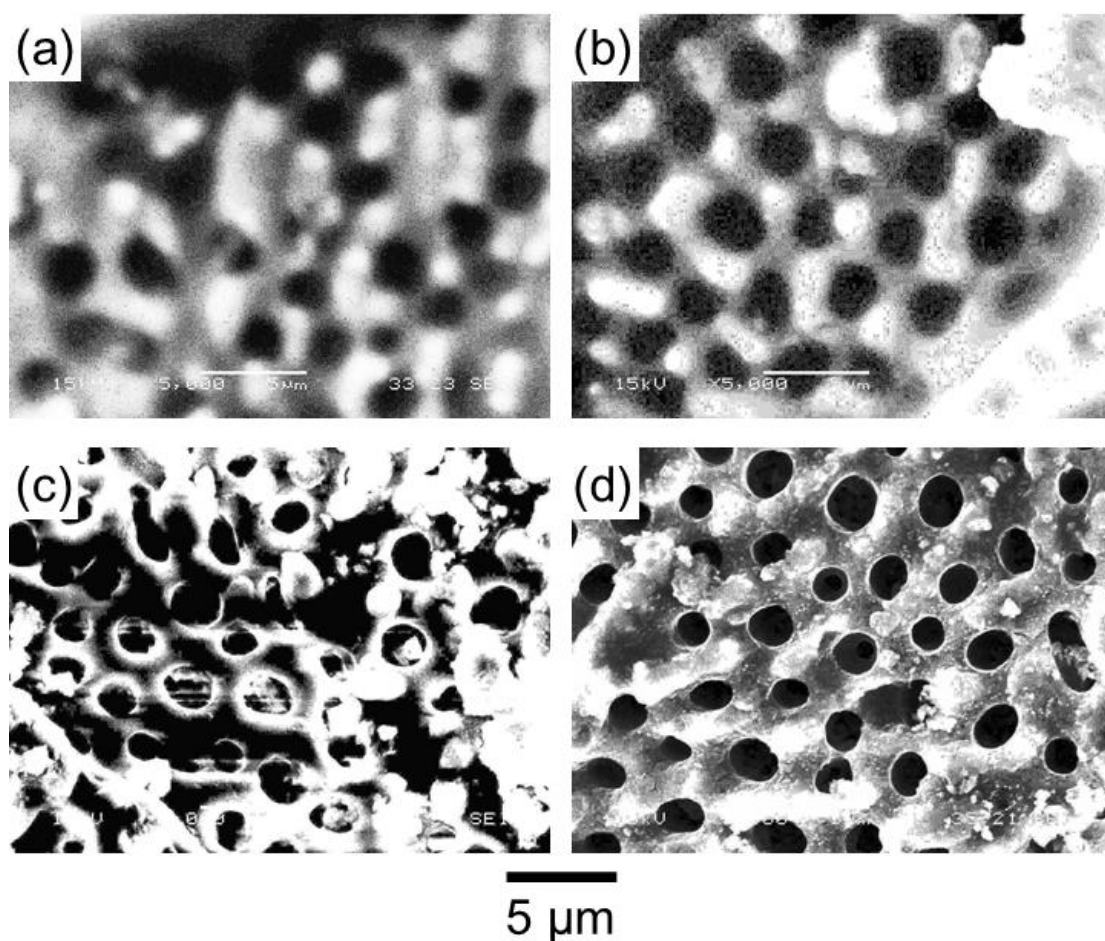


Fig. 4.2 Secondary electron images of *Baculogypsina* sp. (a) EMI-Tf<sub>2</sub>N and (b) TMHA-Tf<sub>2</sub>N were dropped onto, (c) without surface treatment, and (d) Pt-Pd ion sputtered at high magnification.

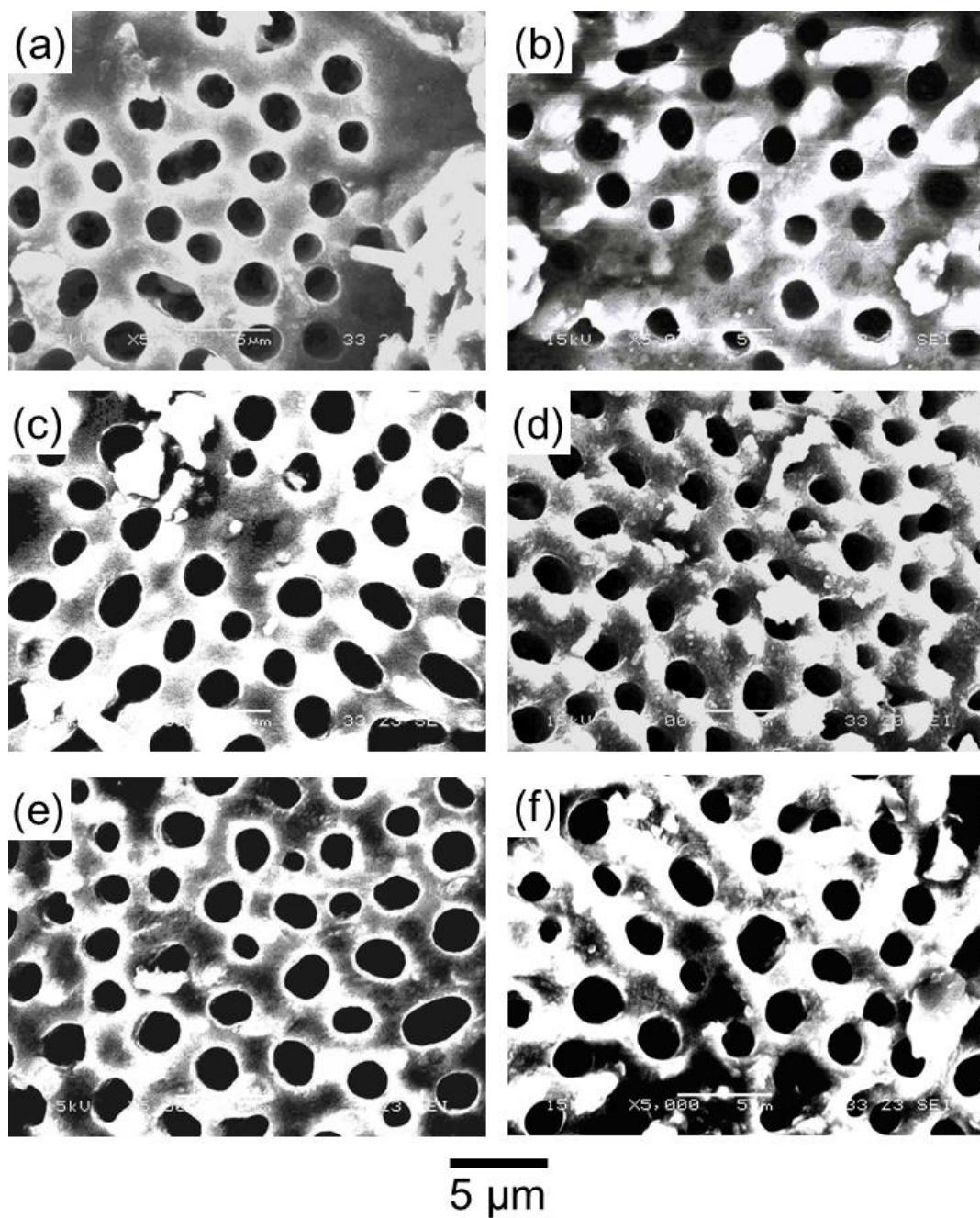


Fig. 4.3 Secondary electron images of *Baculogypsina* sp., onto which (a) 1wt.% EMI-Tf<sub>2</sub>N, (b) 10<sup>-2</sup> wt. % EMI-Tf<sub>2</sub>N, (c) 10<sup>-4</sup> wt.% EMI-Tf<sub>2</sub>N diluted with acetone, (d) 1 wt.% EMI-Tf<sub>2</sub>N, (e) 10<sup>-2</sup>wt.% EMI-Tf<sub>2</sub>N, and (f) 10<sup>-4</sup> wt.% EMI-Tf<sub>2</sub>N diluted with ethanol were dropped, at high magnification.



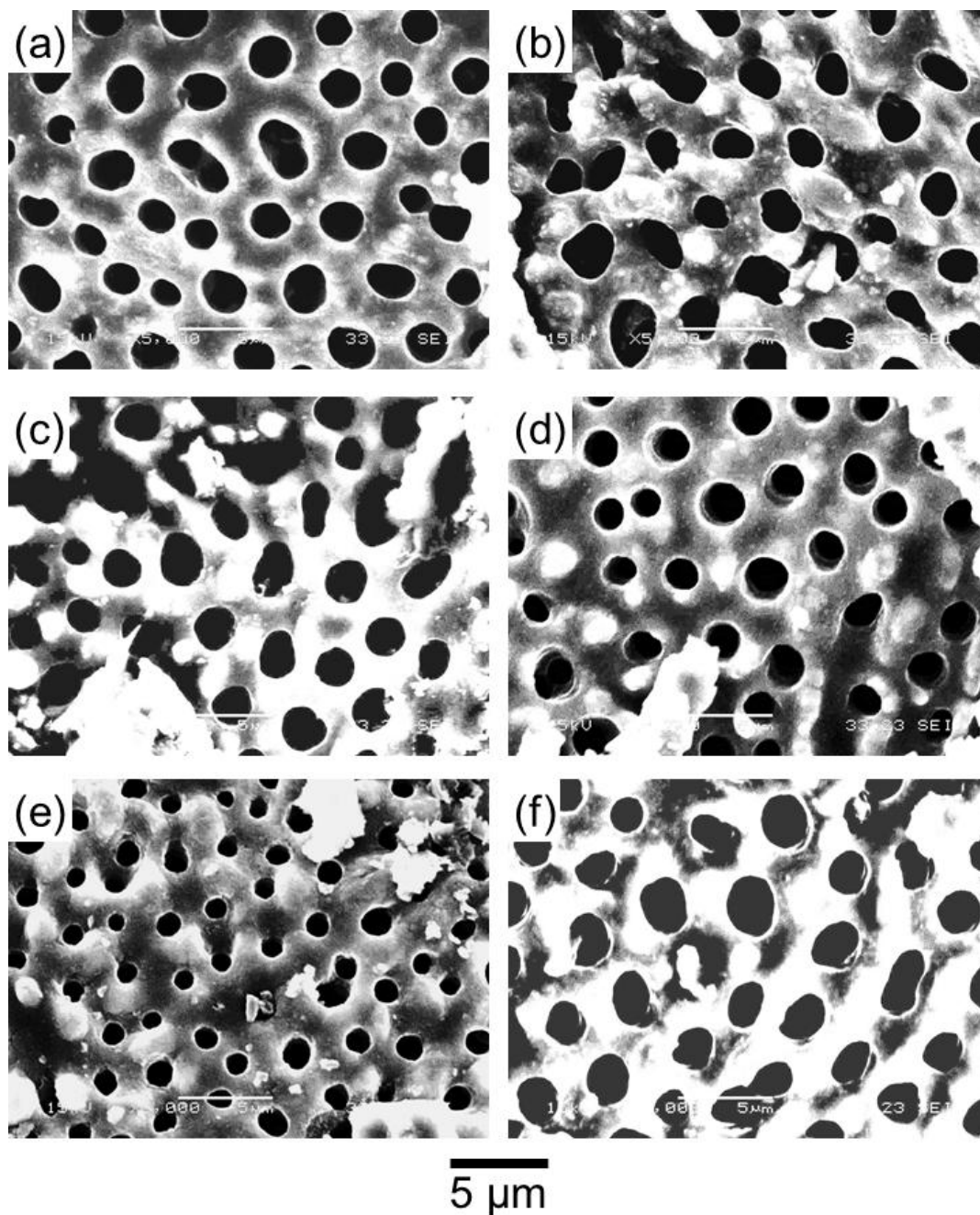


Fig. 4.4 Secondary electron images of *Baculogypsina* sp., onto which dropped (a) 1 wt.% TMHA-Tf<sub>2</sub>N, (b) 10<sup>-2</sup> wt.% TMHA-Tf<sub>2</sub>N, (c) 10<sup>-4</sup> wt.% TMHA-Tf<sub>2</sub>N diluted with acetone, (d) 1wt.% TMHA-Tf<sub>2</sub>N, (e) 10<sup>-2</sup> wt.% TMHA-Tf<sub>2</sub>N, and (f) 10<sup>-4</sup>wt.% TMHA-Tf<sub>2</sub>N dilute with ethanol were dropped at high magnification.

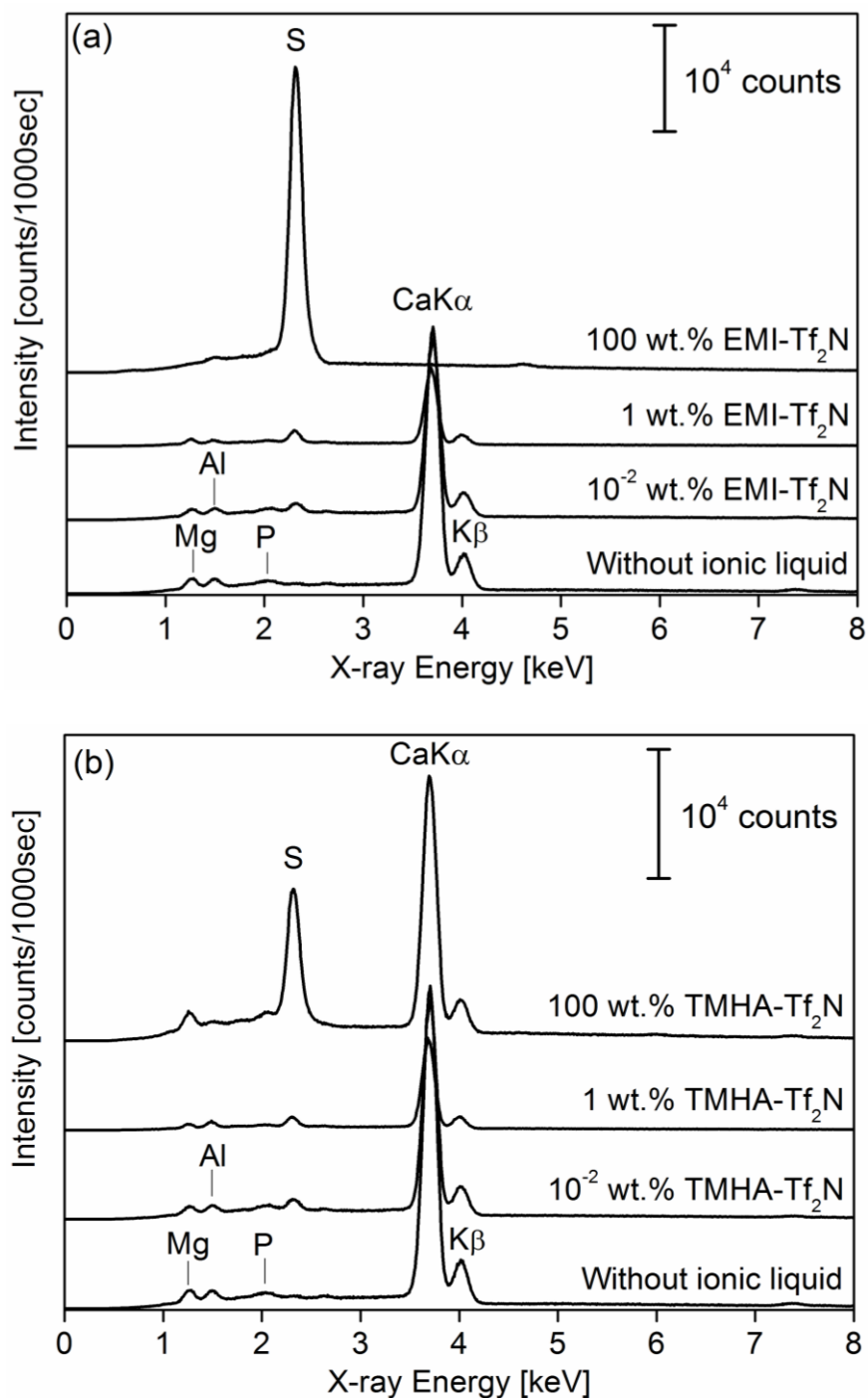


Fig. 4.5 (a) Representative EDX spectra of *Baculogypsina* sp. at different concentration of EMI- $\text{Tf}_2\text{N}$  diluted with ethanol and without ionic liquid. (b) Representative EDX spectra of *Baculogypsina* sp. at different concentration of TMHA- $\text{Tf}_2\text{N}$  diluted with ethanol and without ionic liquid.



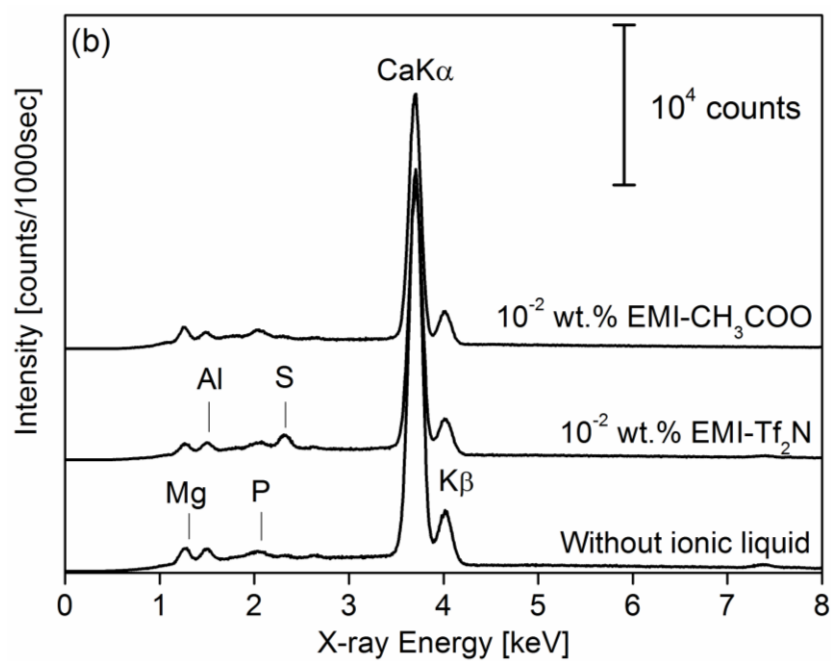
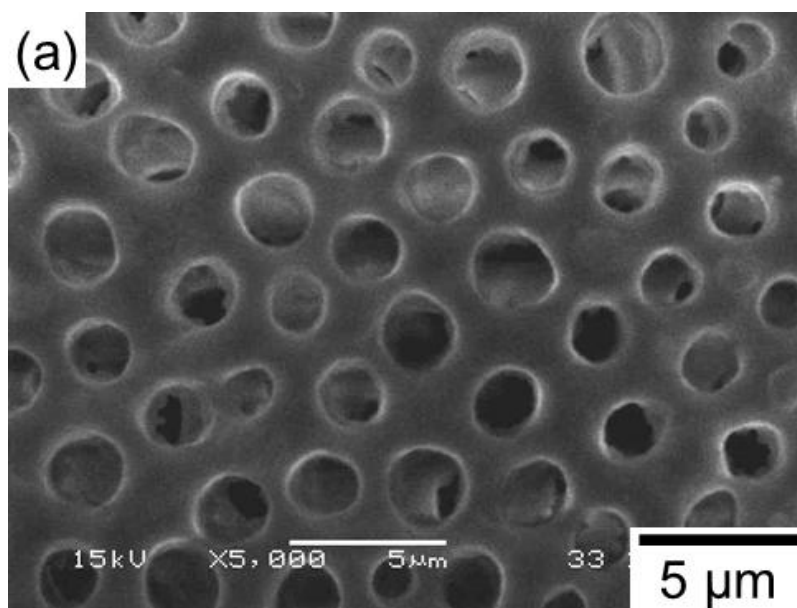


Fig. 4.6 (a) Secondary electron images of *Baculogypsina* sp.  $10^{-2}$  wt. % EMI-Act diluted with ethanol were dropped onto at high magnification. (b) Representative EDX spectra of *Baculogypsina* sp.  $10^{-2}$  wt. % EMI-CH<sub>3</sub>COOH and EMI-Tf<sub>2</sub>N diluted with ethanol were dropped onto, and without ionic liquid.

## 第五章 希釈イオン液体による絶縁性試料の SEM-EDX 分析—火山灰への応用—

要 旨 : エタノールで 1 wt. % に希釈した 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate を絶縁性試料の走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察における帯電防止剤として用いた. その上で, 微小領域における元素分析をエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) で行った. 絶縁性試料として火山灰を用いたところ, 従来の炭素薄膜を蒸着する帯電防止法と同様に  $10\ \mu\text{m}^2$  の微小領域で粒子の元素組成の違いを判別することができた. また, 粒子径が  $10\ \mu\text{m}$  以下の火山灰については帯電防止処理を行わなくても鮮明な二次電子像が得られたが, 粒子径が  $20\ \mu\text{m}$  以上の火山灰については鮮明な二次電子像を得るためには帯電防止処理が必要であることがわかった.

なお, 本章は以下の論文に基づいている

澤 龍, 今宿 晋, 河合 潤, 味喜 大介, 東野 達: 分析化学, **61**, 947 (2012).

### 5.1 はじめに

イオン液体は  $25^\circ\text{C}$  前後において液体状態でイオンのみから構成される流体であり, 空気や水に対して安定に存在するイオン液体が発見されて以降, 注目されるようになった. 1989 年に Igarashi と Yotsuyanagi は, 空気や水に対して安定に存在するイオン液体を初めて報告した. それはパーフルオロオクタン酸イオンと第四級アンモニウムイオンから成るイオン液体であった[1]. 当時はあまり注目されなかった[2]. 三年後, 1992 年に Wilkes と Zaworotko によって, 水溶性のテトラフルオロホウ酸塩 (1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate)[3] が報告され, イオン液体に関する研究が盛んに行われるようになった. イオン液体は

不揮発性、不燃性、イオン伝導度が高いという特徴を有する。イオン液体の発見は 1914 年の Walden までのさかのぼることができるとも言われている[4, 5].

一般的に絶縁性試料を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察するためには、観察前に金属や炭素などの導電性の薄膜を真空蒸着あるいはイオンスパッタリングで、数十ナノメートル成膜して、SEM 観察中の帯電を防ぐ必要がある。近年、イオン液体を絶縁性試料の SEM 観察における帯電防止剤として利用できることが報告されている[6-13]。このイオン液体を用いた帯電防止法は、絶縁性試料をイオン液体中に浸漬させる方法で、従来の真空蒸着やイオンスパッタリングを用いる帯電防止方法と比べて、非常に簡便である。しかし、文献[6-13]で報告されたイオン液体を用いる帯電防止方法で観察されている SEM 像は 100  $\mu\text{m}$  以上の低分解能であり[6-13]、それより微細な SEM 観察を行った報告はなかった。これはイオン液体の粘度が高く微細構造中に入りこまないためである。著者らはイオン液体 1-ethyl-3-methylimidazolium bis [(trifluoromethyl)sulfonyl] amide と trimethyl-*n*-hexylammonium bis [(trifluoromethyl)sulfonyl] amide をアセトンあるいはエタノールで濃度  $10^{-2}$  wt.% に希釈して、絶縁性試料上に数マイクロリットル滴下することで、5  $\mu\text{m}$  の空間分解能まで鮮明な SEM 像を得ることに成功した[14]。また、S などの元素を含まないイオン液体、酢酸 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム(1-ethyl-3-methylimidazolium acetate, 以後 EMI-CH<sub>3</sub>COO と略す、構造式を Fig. 5.1 に示す)[15] をエタノールで  $10^{-2}$  wt.% に希釈した溶液を有孔虫に滴下して、イオン液体の成分元素である炭素、窒素および酸素以外の元素分析が可能であることを実証した[14]。

有孔虫は単一組成であったために、微細領域における元素分析を行う必要はなかった。そこで、本研究では、数マイクロメートルオーダーで組成が変化する試料として火山灰を選んだ。火山灰は、主に絶縁性物質で構成される各種鉱物やガラスから成る組成で大きさはマイクロメートルからミリメートルのオーダーの範囲の径の粒子の混合物である。そこで、希釈したイオン液体 EMI-CH<sub>3</sub>COO を用いて火山灰の帯電防止処理を行い、微小領域における元素分析を行った。

## 5.2 実験

### 5.2.1 試料

観察に用いた試料は桜島で異なる時期および場所で採取された火山灰 5 試料

であり、試料 A ～ E と名付けた。それぞれの火山灰の採取場所や種類を Table 5.1 にまとめた。導電性のカーボン両面テープで試料台にとりつけた。イオン液体 EMI-CH<sub>3</sub>COO をエタノールで 1 wt.% に希釈した溶液をおよそ 1  $\mu$ L、爪楊枝を用いて火山灰試料に付着させた後、SEM 像観察を行った。

### 5.2.2 試料観察および分析

試料の観察は走査型電子顕微鏡 (SEM, 日本電子, JSM-5610LVS) を用い、加速電圧を 15 kV に設定して、ビーム電流 85 pA、真空度  $10^{-3}$  Pa で二次電子像および反射電子像を観察した。この走査型電子顕微鏡に当研究室でシリコンドリフト検出器 (Ourstex, SDD system) を付加し[16]、エネルギー分散型 X 線 (EDX) 分析装置として元素分析も行った。主要元素組成が異なる粒子は反射電子像を用いて見つけ (重元素は反射電子が強い)、EDX の測定時間は 100 秒とした。

## 5.3 結果と考察

### 5.3.1 絶縁性試料の粒子径と得られた二次電子像の関係

絶縁性のナノ粒子は炭素や金属の導電性薄膜を成膜しなくても、帯電せずに鮮明な SEM 像を得ることができる場合がある。そこで、まず帯電防止処理を行っていない火山灰試料 A の様々な径の粒子を SEM 観察して、どの粒子径以上で帯電防止処理を必要とするかを調べた。粒子径が 10  $\mu$ m から 70  $\mu$ m までの試料 A を SEM 二次電子像観察した結果を Fig. 5.2 に示す。(a), (b) および (c) に示したように、粒子径が 20  $\mu$ m 以上では表面は帯電によって白くなっているが、一方、(d) に示すように粒子径が 10  $\mu$ m では帯電せずに鮮明な画像を得ることができた。以上の結果から、粒子径が 20  $\mu$ m 以上の絶縁性試料については、鮮明な二次電子像を得るためには帯電防止処理が必要であるが、粒子径が 10  $\mu$ m 以下の絶縁性試料は本実験に用いたビーム電流では帯電防止処理を行わなくても鮮明な二次電子像を得ることができることがわかった。小さな試料では電荷がカーボン両面テープへ逃げるためである。

### 5.3.2 火山灰試料に対する希釈イオン液体による帯電防止効果

5.3.1 より粒子径が 20  $\mu$ m 以上の絶縁性試料について、5  $\mu$ m 以下の空間分解能で SEM 像(二次電子像) 観察するためには帯電防止処理を行う必要があること

がわかった。そこで、火山灰試料 B の中で粒子径が  $70\text{ }\mu\text{m}$  の粒子を選び、エタノールで 1 wt. % に希釈した  $\text{EMI-CH}_3\text{COO}$  を滴下して、帯電防止処理を行い、SEM 像観察を行った。その結果を帯電防止処理を行っていない SEM 像と併せて Fig. 5.3 に示す(二次電子像)。(a) と (b) を比較してわかるように、希釈イオン液体によって帯電防止処理を行うことで、帯電による画像の流れがなくなり、鮮明な画像を得ることができた。以上の結果より、これまで報告した化石試料や岩石鉱物試料と同様に[14, 17]、火山灰試料についても希釈イオン液体による帯電防止処理によって SEM 観察中における帯電を防ぎ、鮮明な画像を得ることができたことがわかった。

### 5.3.3 微小領域における元素分析

次に、希釈  $\text{EMI-CH}_3\text{COO}$  を滴下した粒子径が  $20\text{ }\mu\text{m}$  以上の火山灰の反射電子像を観察することで、組成が異なる領域を見つけ出し、その周辺の  $10\text{ }\mu\text{m}^2$  領域を EDX により点分析することで、微小領域における元素分析の可能性を検討した。Fig. 5.3 (c) に示した領域 1 および 2 の EDX における点分析の結果を Fig. 5.4 に示す。Fig. 5.4 からわかるように領域 1 では、Al, Si, Ca, Mn, Fe の特性 X 線のピークが観察された。領域 2 では、領域 1 で観察された元素に加えて Mg の特性 X 線のピークが観察された。EDX のピークの強度比から重量比を推定すれば、領域 1 は輝石である[18]。以上の結果、希釈  $\text{EMI-CH}_3\text{COO}$  を火山灰試料に滴下することで、 $5\text{ }\mu\text{m}$  離れた微小領域の組成の違いを EDX によって判別することに成功した。

同様の点分析を他の火山灰試料 (試料 C, D, E) についても行った。Fig. 5.5 に希釈  $\text{EMI-CH}_3\text{COO}$  を滴下した試料 C, D および E の二次電子像を、Fig. 5.6 にそれぞれの火山灰試料の微小領域を EDX で点分析した結果を示す。Fig. 5.6 (a) からわかるように領域 3 では、Na, Al, Si, K の特性 X 線のピーク、領域 4 では、Al, Si, K, Ca, Fe が観察された。Fig. 5.6 (b) に関しては、領域 5 では、Na, Mg, Al, Si, Ca, Fe, 領域 6 では、Al, Si, K, Ca, Fe が観察された。Fig. 5.6 (c) の領域 7 および 8 では、Mg, Al, Si, Ca, Fe の特性 X 線のピークが観察されが、Si に対する Mg あるいは Fe のピークの強度比が領域 7 と 8 では異なっていた。

以上より、火山灰 C, D, E についても希釈  $\text{EMI-CH}_3\text{COO}$  を滴下することで  $10\text{ }\mu\text{m}^2$  微小領域における元素分析を行うことができた。

## 5.4 結論

エタノールで 1 wt. % に希釈した EMI-CH<sub>3</sub>COO を滴下した火山灰試料の微小領域における元素分析を行った。粒子径が異なる火山灰を SEM 観察したところ、粒子径が 20  $\mu\text{m}$  以上の粒子については、5  $\mu\text{m}$  の空間分解能で鮮明な二次電子像を得るためには帯電防止処理が必要であるが、粒子径が 10  $\mu\text{m}$  以下の粒子については帯電防止処理を行わなくても鮮明な二次電子像を得ることができた。粒子径が 20  $\mu\text{m}$  以上の火山灰試料は希釈 EMI-CH<sub>3</sub>COO を滴下することで、5  $\mu\text{m}$  の空間分解能で鮮明な SEM 像を得ることができ、EDX により点分析したところ、10  $\mu\text{m}^2$  領域ならば粒子の組成の違いを判別することができた。以上より、炭素や金属の導電性薄膜を絶縁性試料に成膜する従来の帯電防止処理を行わなくても、エタノールで 1 wt. % に希釈した EMI-CH<sub>3</sub>COO を数マイクロリットル滴下する帯電防止処理を行えば絶縁性試料の微小領域の元素分析が可能であることが実証できた。一般的に鉱物は化学組成の他に、光学顕微鏡から観察される肉眼的特徴、屈折率および偏光性などの光学的特徴から総合的に同定される。あるいはマイクロ X 線回折が必要である。そのため、今回用いた方法だけでは鉱物の同定は行えないが、光学顕微鏡では観察できない微小な鉱物粒子の鉱物種分析に有用である。

長期にわたってイオン液体を常用した場合、SEM 内部が炭素などのイオン液体を構成する元素成分で汚染されないか、という点は、指摘されているが、本研究で用いた希釈イオン液体を用いれば、その量は微量であり、2 年間常用しているが、現在のところ問題はない。

## 参考文献

- [1] S. Igarashi, T. Yotsuyanagi : Proceedings of the Symposium on Solvent Extraction, p. 51 (1989), Sendai.
- [2] 山口仁志 : ぶんせき (*Bunseki*), (2007), 608.
- [3] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 965 (1992).
- [4] P. Walden: *Bull. Imper. Sci ( St. Petersturg)*, 1800 (1914).
- [5] 酒井俊人, 臼井政利, 山田好美 : 住友化学, 26 (2003).
- [6] S. Kuwabata, A. Kongkanand, D. Oyamatsu, T. Torimoto: *Chem. Lett.*, **35**, 600 (2006).
- [7] 桑畑進, 鳥本司 : 表面科学, **28**, 322 (2007).
- [8] S. Arimoto, M. Sugimura, H. Kageyama, T. Torimoto, S. Kuwabata: *Electrochim. Acta.*, **53**, 6228 (2008).
- [9] 桑畑進, 鳥本司 : 表面技術, **59**, 801 (2008).
- [10] M. Inoue, M. Suganami, Y. Hahimoto, T. Iyasu, H. Saito, K. Moriguchi, T. Tanaka: *J. Surf. Anal.*, **18**, 105 (2011).
- [11] Y. Ishigaki, Y. Nakamura, T. Takehara, N. Nemoto, T. Kurihara, H. Koga, H. Nakagawa, T. Takegami, N. Tomosugi, S. Miyazawa, S. Kuwabata: *Microsc. Res. Tech.*, **74**, 415 (2011).
- [12] Y. Ishigaki, Y. Nakamura, T. Takehara, T. Shimasaki, T. Tatsuno, F. Takano, Y. Ueda, Y. Motoo, T. Takegami, H. Nakagawa, S. Kuwabata, N. Nemoto, N. Tomosugi, S. Miyazawa: *Microsc. Res. Tech.*, **74**, 1024 (2011).
- [13] 奥山誠義, 佐藤昌憲, 赤田昌倫 : 繊維学会誌, **67**, 47 (2011).
- [14] 澤 龍, 今宿 晋, 一田 昌宏, 河合潤 : 表面科学, **32**, 659 (2011).
- [15] N. Sun, M. Rahman, Y. Qin, M. L. Maxim, H. Rodriguez, R. D. Rogers: *Green Chem.*, **11**, 646 (2009).
- [16] 石井秀司, 河合潤 : X線分析の進歩, **37**, 281 (2006).
- [17] S. Imashuku, T. Kawakami, L. Ze, J. Kawai: *Microsc. Microanal.*, **18**, 365 (2012).
- [18] 久城育夫, 都城秋穂 : “偏光顕微鏡と造岩鉱物”, p.111 (1971), (共立出版株式会社).

Table 5.1 Volcanic ash samples collected at Sakurajima volcano.

Samples	Sampling date	Source crater
A	April 4th, 2011	Showa
B	April 24th, 1995	Minamidake
C	March 12th, 2011	Showa
D	February 18th, 2011	Showa
E	December 3rd, 1997	Minamidake



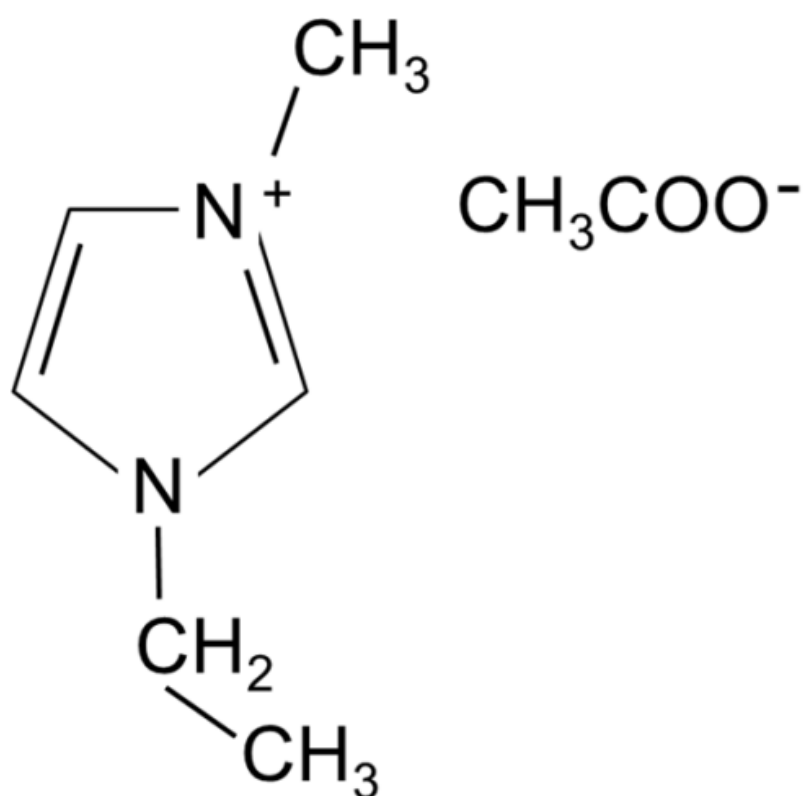


Fig. 5.1 Structural formula of the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate (abbreviated as EMI-CH<sub>3</sub>COO in the present paper).

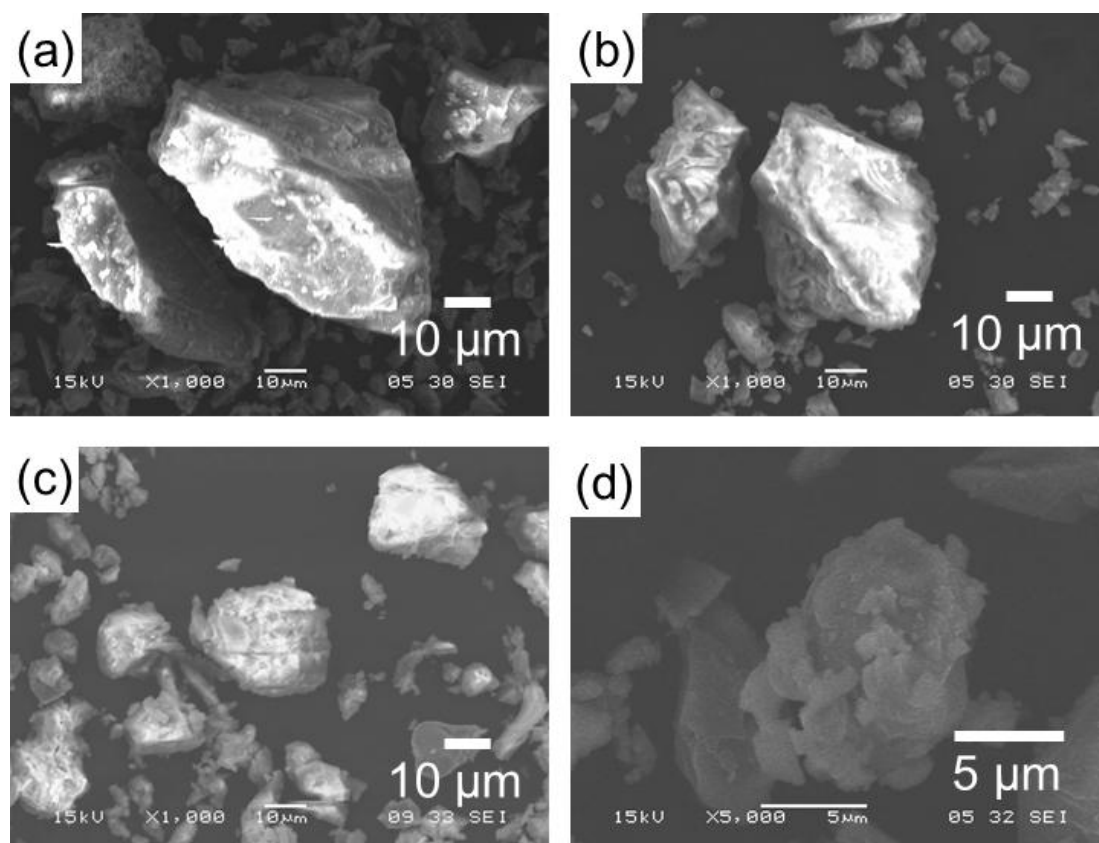


Fig. 5.2 Secondary electron images of various sizes of volcanic ash particles in sample A as received (without ionic liquid): (a) particle diameter 70 μm, (b) 50 μm, (c) 20 μm, and (d) 10 μm.

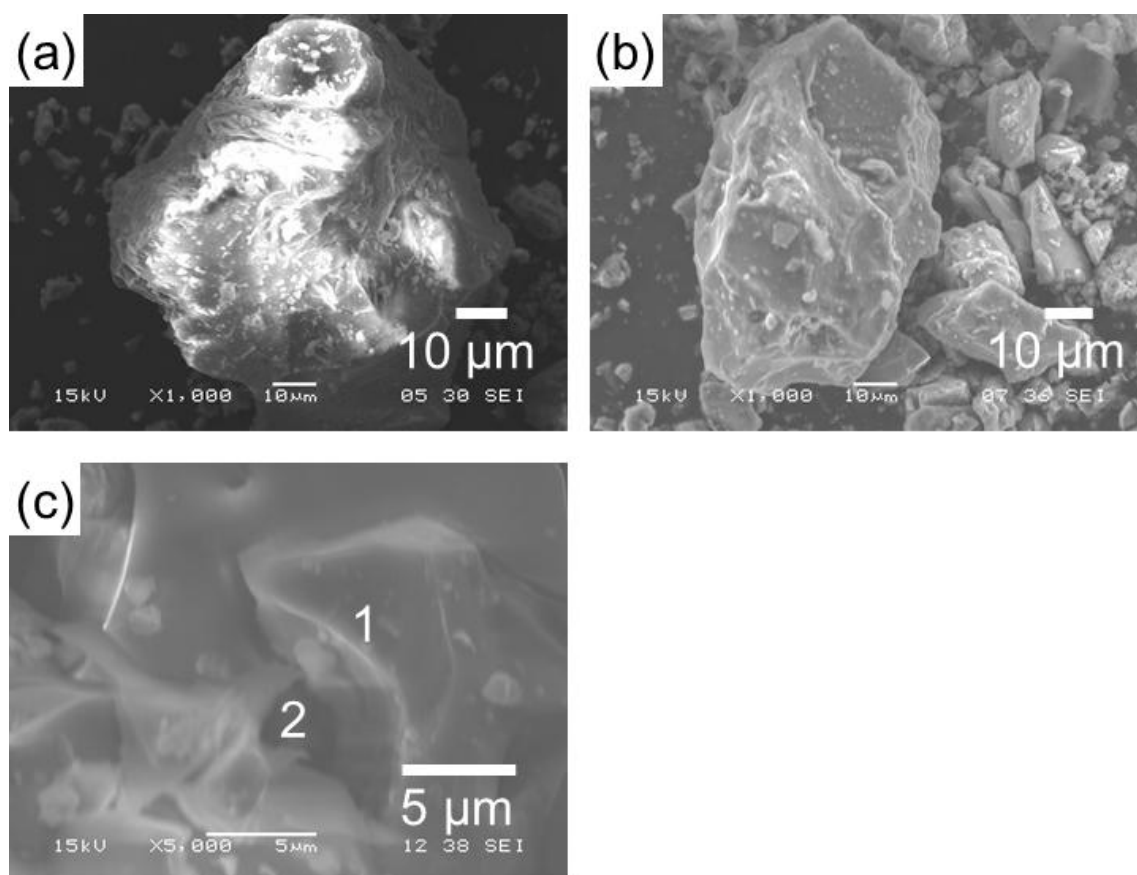


Fig. 5.3 Secondary electron images of volcanic aerosol particles in sample B, particle diameter of 70  $\mu\text{m}$ : (a) as received, (b) with ethanol diluted EMI-CH<sub>3</sub>COO (1wt.%) treated, (c) enlarged image of (b), indicating the points 1 and 2 corresponding to the EDX spectra in Fig.5.4.

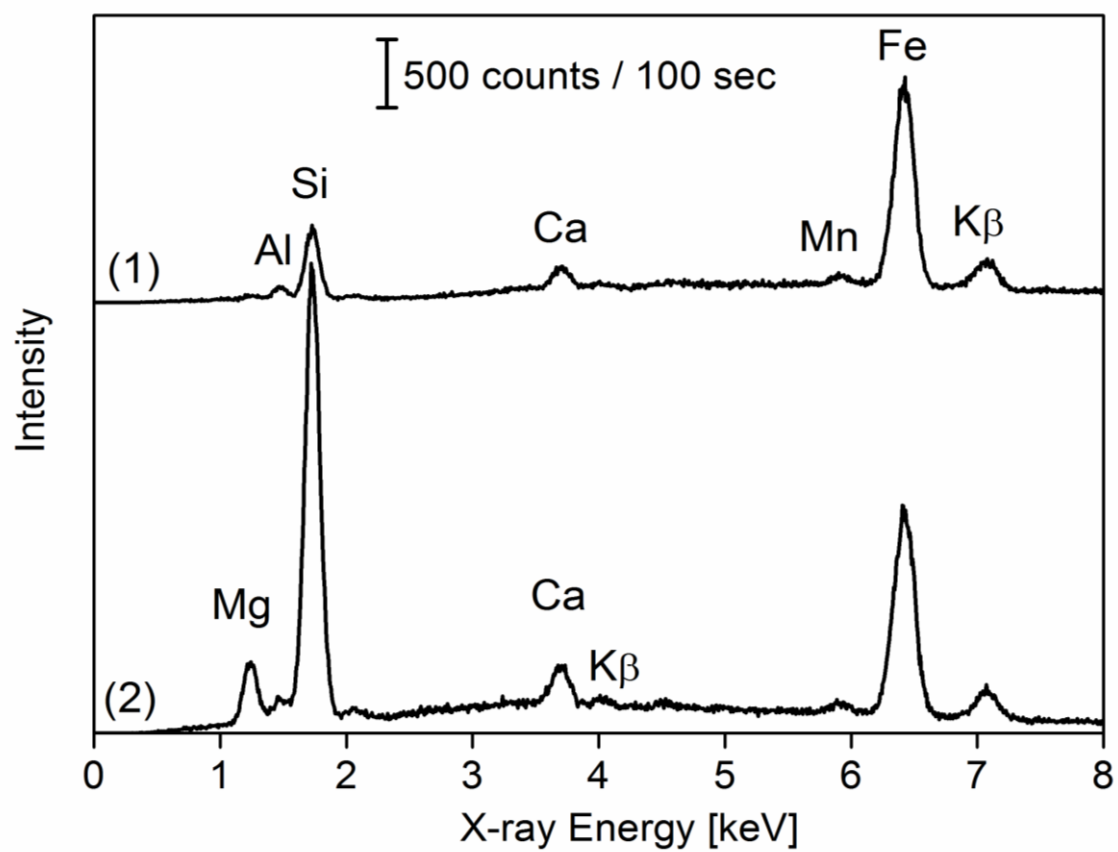


Fig. 5.4 SEM-EDX spectra of sample B treated by the ethanol diluted EMI-CH<sub>3</sub>COO (1 wt. %). Spectra (1) and (2) correspond to Fig. 5.3 (c).

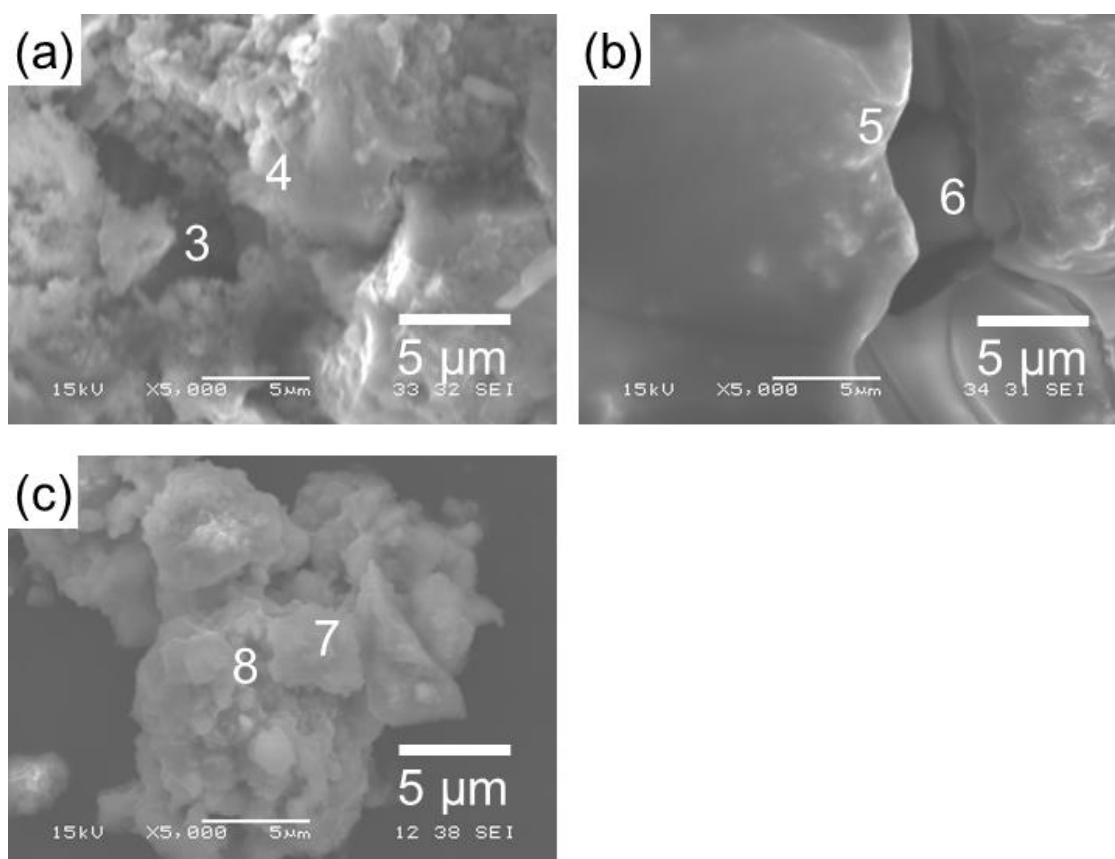


Fig. 5.5 Secondary electron images of (a) sample C, (b) sample D, and (c) sample E, treated by the ethanol diluted ionic liquid EMI-CH<sub>3</sub>COO (1 wt.%). Positions 3-8 correspond to the spectra (3)-(8) in Fig. 5.6.

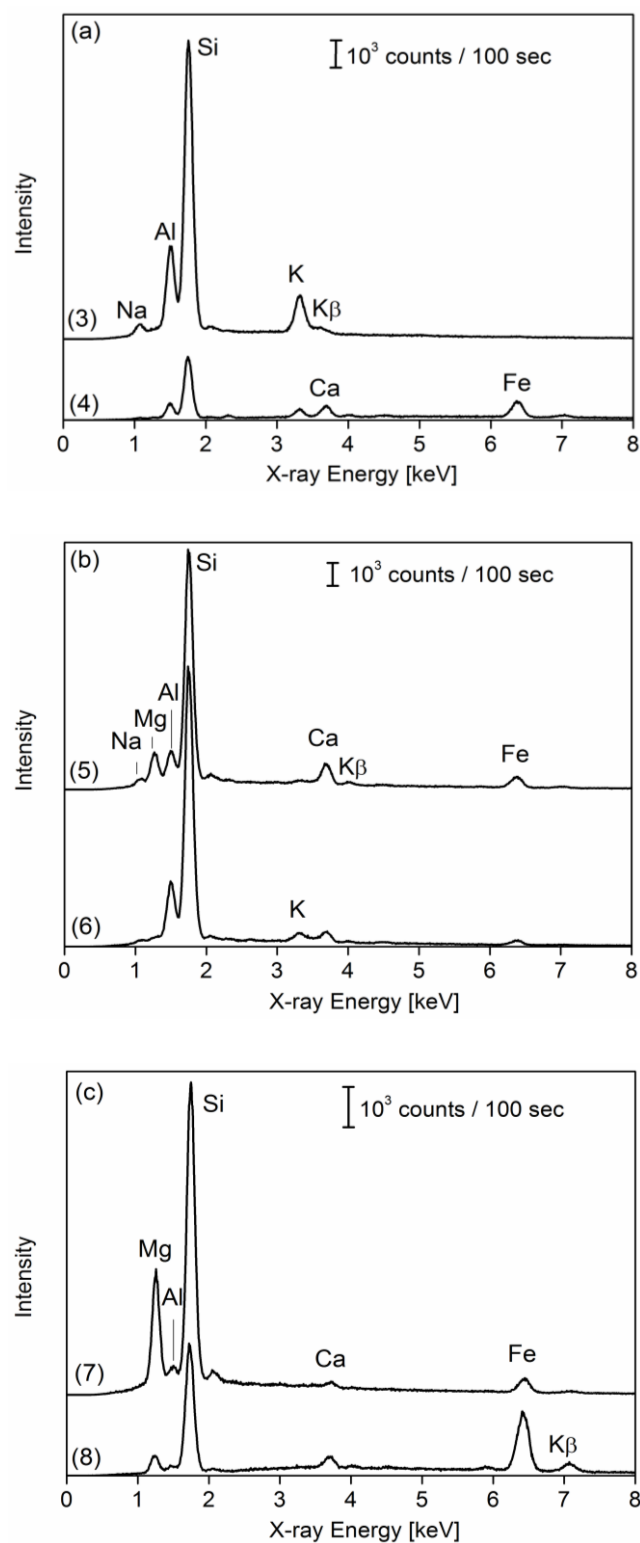


Fig. 5.6 SEM-EDX spectra of (a) sample C, (b) sample D, and (c) sample E, treated by the diluted ionic liquid. Spectra (3)-(8) correspond to Fig. 5.5.



## 第六章 エレガードを用いた絶縁性試料の SEM-EDX 分析

**要旨：**絶縁性試料を走査型電子顕微鏡－エネルギー分散型 X 線分析で観察するためには、観察前に金属や炭素などの導電性の薄膜を真空蒸着あるいはイオンスパッタリングして、帯電を防ぐ必要がある。試料の準備には時間がかかりめんどろな操作が必要となる。本論文では、エレガードを絶縁性試料上にごく少量スプレーすると帯電防止剤として、マイクロメートルオーダーの空間分解能で走査型電子顕微鏡二次電子像観察およびエネルギー分散型 X 線分析による組成分析ができることを示した。金属腐食性についても論じた。

なお、本章は以下の論文に基づいている

澤 龍, 今宿 晋, 河合 潤：分析化学, (印刷中).

### 6.1 はじめに

イオン液体を絶縁体試料に塗布して SEM(走査型電子顕微鏡)の帯電防止に用いるという報告が桑畑ら[1]によって報告されたのを契機として様々な応用例が報告されたが[2-7], イオン液体は粘度が高く、マイクロメートルオーダーの微細孔には浸入しないため, SEM で 10 マイクロメートル以下の微細組織を観察した例は報告されていなかったが, 澤ら[8] は希釈したイオン液体を塗布することによって 1 マイクロメートル以下の化石や鉱物[9]の微細組織を観察することに成功した。またイオン液体は通常, 硫黄を含んでいるため, SEM-EDX 分析を行うと, 硫黄の特性 X 線が強く観測されるため, 硫黄を含んだ試料の分析には向かないが, 澤ら[9-11]は硫黄を含まないイオン液体を用いることによって, F 以上の原子番号の SEM-EDX 分析も可能とした。我々はこれらの報告を様々な学会で報告したが, その際に, 講演後のコメントとして, 「いわゆるエレガードを用いてもイオン液体と同様の効果がある」という指摘を多くの方からいただい



た．これらのコメントは実際にエレガードを SEM-EDX 観察の際の帯電防止に用いた経験からコメントしていただいたものであり，早速実験してみるとイオン液体以上に使い易いことが分かった．(i)スプレー状であるため，吹き飛ばことがない試料の場合にはそのままスプレーすれば帯電防止処理ができること，(ii)すでに希釈されて粘度が低いため，液滴を滴下しても 1 マイクロメートル以下の微細孔が明瞭に観察できること，(iii)イオン液体に比べて安価で入手が容易であること，(iv)家庭用に開発されたものであるため人体に有害な成分を含んでいないと考えられること，(v)SEM-EDX の真空中に入れても真空を損なわないこと，(vi)イオン液体を SEM の帯電防止に用いる場合には桑畑らの特許[12]があるため利用に制限が生じるが，エレガードの場合にはそのような制限がない，などの特徴を有している．桑畑らの特許は 100%のイオン液体の塗布のみを想定した特許と思われるが，特許の中には濃度範囲が一切記述されていないため，無限希釈も含めたあらゆる濃度のイオン液体に対して効力を持つ可能性があり，特許としても問題があることは指摘しておきたい．我々の研究では 1%～10<sup>2</sup>wt.%の範囲が使い易いことを明らかにしたが，桑畑らの報告は 100%近い濃いイオン液体の利用がほとんどである．

公的なあるいは企業の分析室などでは，非公式にあるいは簡易分析目的でエレガードが広く用いられていると思われるが，正式の論文発表も学会発表もなされていない．

エレガードはライオンの製品で 1979 年に発売され，2004 年に成分の改良，2007 年に容器が改良され現在に至っている[13]．

ホームページ[13]によると「陽イオン界面活性剤と特殊非イオン成分の組み合わせで，スプレーすると，瞬時に繊維表面に『電気を通しやすい特殊な水の層』を形成．その水の層が電気の通り道となり，衣類に溜まった静電気を空気中に放電します」という．スプレーすることによって，(i)スカートなどの衣類のまとわりつきや静電気を防止する，(ii)車のシートに噴霧して下車時の静電気放電を防ぐ，(iii)カーテンや布製ソファの埃の吸いつき・黒ずみを防止する，(iv)衣類への花粉の付着を防止する，などの効果があると言われている．ホームページ[14]によると，エレガードの成分は安定剤としてエチルアルコール，バランス剤として水，噴射剤としてジメチルエーテルと液化石油ガス，帯電防止剤としてポリエチレングリコール，界面活性剤／帯電防止剤としてジアルキルジメ

チルアンモニウム塩, その他香料などを含む。

## 6.2 実験

### 6.2.1 試料

観察に用いた試料は有孔虫 (バシユロジプシナの一種: *Baculogypsina* sp., 沖縄のおみやげで俗にいう"星の砂" (以下, 星の砂と呼ぶ)) であり, 炭酸カルシウムを主成分とし, 体長は数百  $\mu\text{m}$  ~ 数 mm であり, 直径 1  $\mu\text{m}$  程度の穴を有する[8]. 導電性のカーボン両面テープで試料台にとりつけた. 試料にエレガードをスプレーした後, SEM の二次電子像観察を行った. 比較のために, 試料にイオン液体を 1 マイクロリットル滴下した後, SEM の二次電子像観察を行った. 用いたイオン液体は, 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate (以後 EMI-CH<sub>3</sub>COO と略す) で, このイオン液体をエタノールで 1 wt.% に希釈した.

### 6.2.2 試料観察および分析

試料の観察は走査型電子顕微鏡 (SEM, 日本電子, JSM-5610LVS) を用い, 加速電圧を 15 kV に設定して, ビーム電流 85 pA, 真空度  $10^{-3}$  Pa で二次電子像を観察した. 元素分析用エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX) は, シリコンドリフト検出器 (Ourstex, SDD system) を用い, 当研究室でこれを前述の走査型電子顕微鏡に付加した[15]. EDX の測定時間は 600 秒とした.

## 6.3 結果と考察

### 6.3.1 星の砂に対するエレガードの帯電防止効果

エレガードをスプレーした星の砂, 希釈したイオン液体を滴下した星の砂および処理を行ってない星の砂の二次電子像を Fig. 6.1 および Fig. 6.2 に示す. Fig.6.1 に示すようにミリメートルオーダーの領域を観察した際, エレガードを用いた星の砂は希釈イオン液体を用いた場合と同様の画像を得ることができた. 表面処理を行ってない星の砂については, 帯電のため他の 2 つの画像より白くなったが, コントラストを調整することで他の 2 つと同じような画像が得られた. マイクロメートルオーダーの領域を観察した際もエレガードを用いた星の砂は Fig. 6.2 (a) に示すような帯電による像の流れは発生せず, 希釈イオン液体を用いた場合と同様に鮮明な画像が得られた.

以上より、エレガードを SEM 観察における帯電防止剤として用いても、イオン液体を用いた場合と同様にマイクロメートルオーダーの領域でも鮮明な画像が得られることがわかった。

### 6.3.2 SEM-EDX による組成分析

6.3.1 の結果より、エレガードをスプレーした試料については鮮明な SEM の二次電子像を得ることができたため、表面処理を行っていない試料、希釈したイオン液体を滴下した試料およびエレガードをスプレーした試料について EDX 分析を行った。分析結果を Fig. 6.3 に示す。表面処理を行っていない試料 (スペクトル a)、希釈したイオン液体を滴下した試料 (スペクトル b) およびエレガードをスプレーした試料 (スペクトル c) で星の砂由来の Mg, Al, P, Ca の特性 X 線のピークが現れた。

以上の結果より、エレガードをスプレーした絶縁性試料でも、硫黄元素を含まない希釈したイオン液体 EMI-CH<sub>3</sub>COO を滴下した絶縁性試料 (星の砂) と同様に EDX 分析できることがわかった。

試料である星の砂で表面処理を行っていない場合 (Fig. 6.3 a)、希釈したイオン液体を滴下した場合 (Fig. 6.3 b) とエレガードをスプレーした場合 (Fig. 6.3 c) における EDX スペクトルから、同じ特性 X 線が現れた。導電処理を行なった試料では、X 線最高エネルギーは 14.5 keV であり、連続 X 線の最大エネルギー値が加速電圧と等しいことから、試料表面の帯電はない[14]。また、スペクトル a はスペクトル b, c に比べて、X 線の最高エネルギーが 12.2 keV と低いことから、試料表面が帯電していることがわかる。エレガードをスプレーした場合と希釈したイオン液体を滴下した場合とでは、ともに試料表面が帯電しない。

次に、エレガードに含まれる元素を調べるために試料台 (カーボンテープ) の上に表面処理を行っていない場合 (Fig. 6.4 a) と希釈したイオン液体を滴下した場合 (Fig. 6.4 b) およびエレガードをスプレーした場合 (Fig. 6.4 c) の EDX 測定スペクトルを測定した。これらはブランクスペクトルである。これらのスペクトルには特性 X 線はあらわれなかった。

エレガードの腐食性をチェックするため、Fig. 6.5 に示すように 10 mm<sup>2</sup> の Fe 板と SUS304 板試料の上にエレガードをスプレーした後、12 時間空气中に放置すると、鉄板は表面に錆を生じることから、金属腐食性があるため、SEM 内部の金

属部品が劣化しないよう注意する必要がある。これに対してイオン液体では金属腐食性は特に見られなかった。

#### 6.4 おわりに

エレガードを星の砂に数マイクロリットルスプレーすると、希釈したイオン液体を滴下した場合と同様の鮮明な二次電子像を得ることができた。エレガードをスプレーした星の砂を EDX で組成分析したところ、星の砂の成分元素である Mg, Al, P, Ca の成分元素が検出され、イオン液体 EMI-CH<sub>3</sub>COO をエタノールで 1 wt.% に希釈した溶液と同様に元素分析できることがわかった。ただし、エレガードは金属腐食性があるため、使用に当たっては、十分な注意が必要である。

## 参考文献

- [1] S. Kuwabata, A. Kongkanand, D. Oyamatsu, T. Torimoto: *Chem. Lett.*, **35**, 600 (2006).
- [2] 桑畑進, 鳥本司 : 表面科学, **28**, 322 (2007).
- [3] S. Arimoto, M. Sugimura, H. Kageyama, T. Torimoto, S. Kuwabata: *Electrochim. Acta.*, **53**, 6228 (2008).
- [4] 桑畑進, 鳥本司 : 表面技術, **59**, 801 (2008).
- [5] Y. Ishigaki, Y. Nakamura, T. Takehara, N. Nemoto, T. Kurihara, H. Koga, H. Nakagawa, T. Takegami, N. Tomosugi, S. Miyazawa, S. Kuwabata: *Microsc. Res. Tech.*, **74**, 415 (2011).
- [6] Y. Ishigaki, Y. Nakamura, T. Takehara, T. Shimasaki, T. Tatsuno, F. Takano, Y. Ueda, Y. Motoo, T. Takegami, H. Nakagawa, S. Kuwabata, N. Nemoto, N. Tomosugi, S. Miyazawa: *Microsc. Res. Tech.*, **74**, 1024 (2011).
- [7] 奥山誠義, 佐藤昌憲, 赤田昌倫 : 繊維学会誌, **67**, 47 (2011).
- [8] 澤龍, 今宿晋, 一田昌宏, 河合潤 : 表面科学, **32**, 659 (2011)
- [9] 澤龍, 今宿晋, 河合潤, 味喜大介, 東野達 : 分析化学, (in press).
- [10] S. Imashuku, T. Kawakami, L. Ze, J. Kawai: *Microsc. Microanal.*, **18**, 365 (2012).
- [11] 澤龍, 河合潤 : X 線分析の進歩, **42**, 471 (2012).
- [12] 桑畑進, 鳥本司 : 特許第 4581100 号, 2010-11-17 (2010).
- [13] <http://www.lion.co.jp/press/2007061.htm>.
- [14] [http://www.lion.co.jp/ja/seihin/shared/ingredients/007/01.html?KeepThis=true&TB\\_iframe=true&height=500&width=500](http://www.lion.co.jp/ja/seihin/shared/ingredients/007/01.html?KeepThis=true&TB_iframe=true&height=500&width=500).
- [15] 石井秀司, 河合潤 : X 線分析の進歩, **37**, 281 (2006).

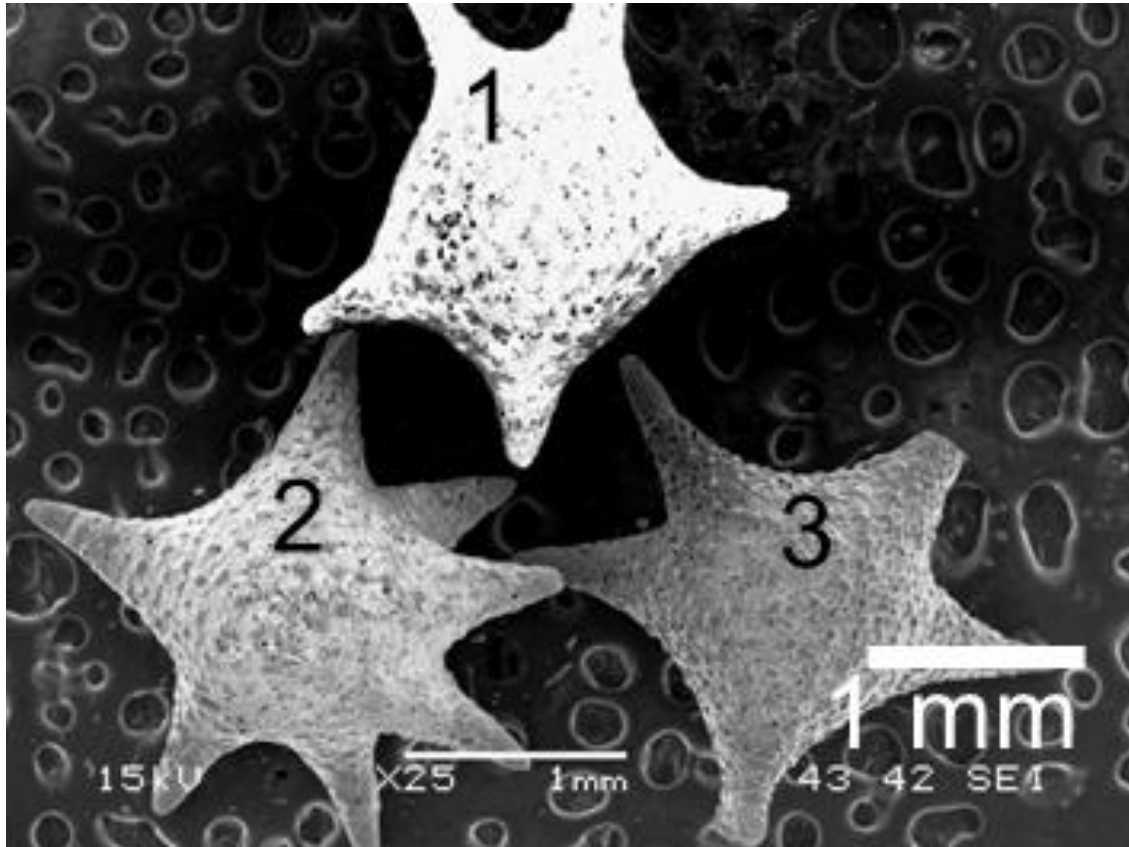


Fig. 6.1 Comparison among (1) electric insulating sample measured without electric conductive treatment, (2) diluted ionic liquid deposited on the sample, (3) an anti-static spray deposited on the sample.

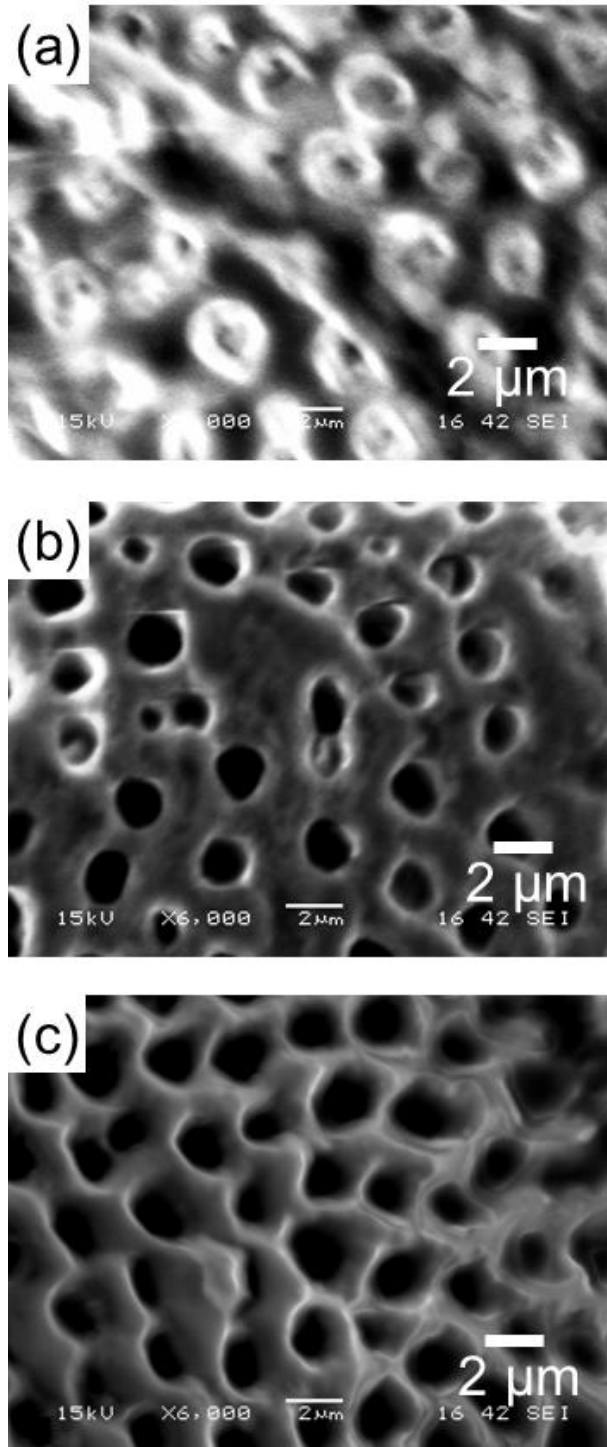


Fig. 6.2 Comparison among (1) electric insulating sample measured without electric conductive treatment, (2) diluted ionic liquid deposited on the sample, (3) an anti-static spray deposited on the sample.

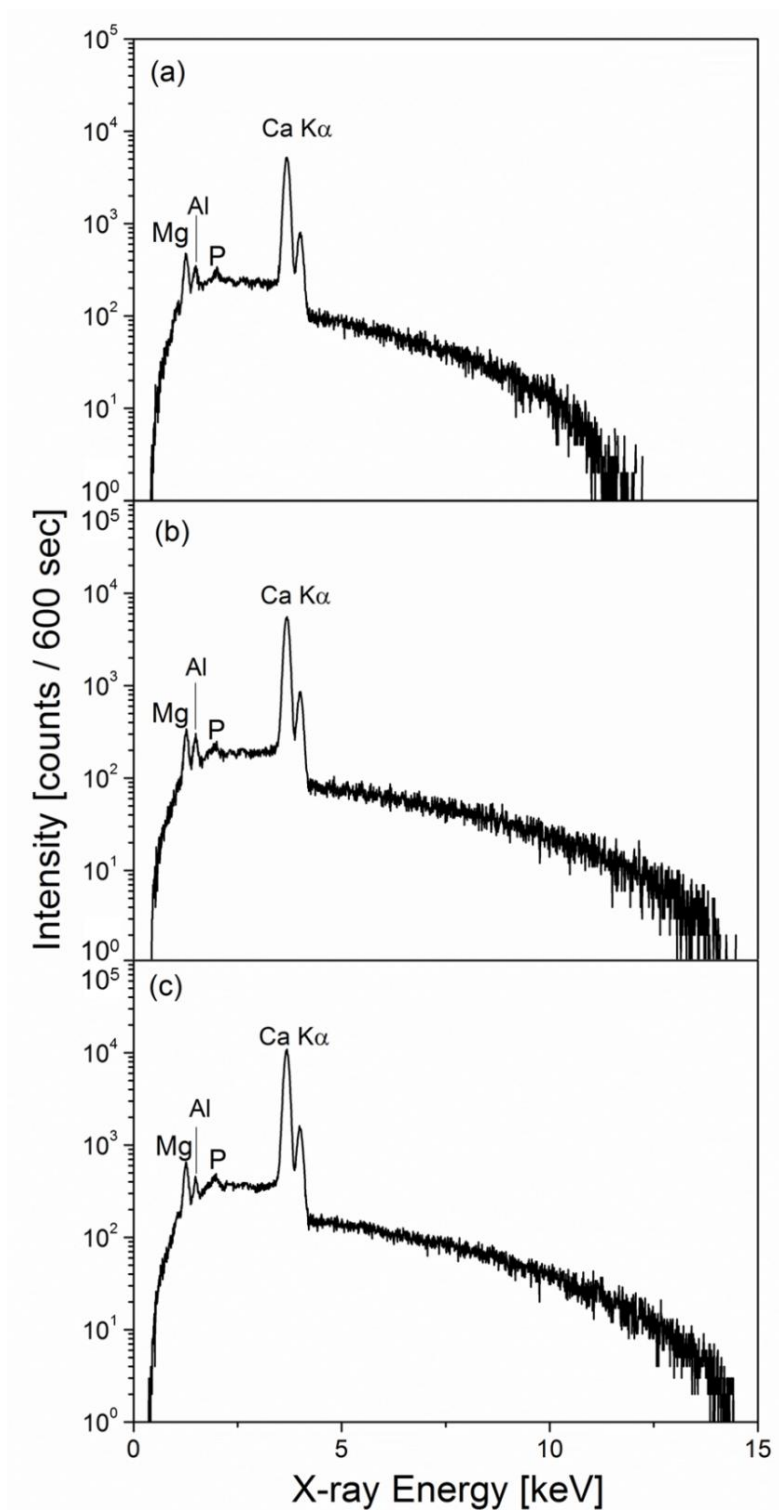


Fig. 6.3 SEM-EDX spectra of *Baculogypsina* sp. for (a) as received, (b) 1 % diluted ionic liquid EMI-CH<sub>3</sub>COO by ethanol, (c) anti-static spray.



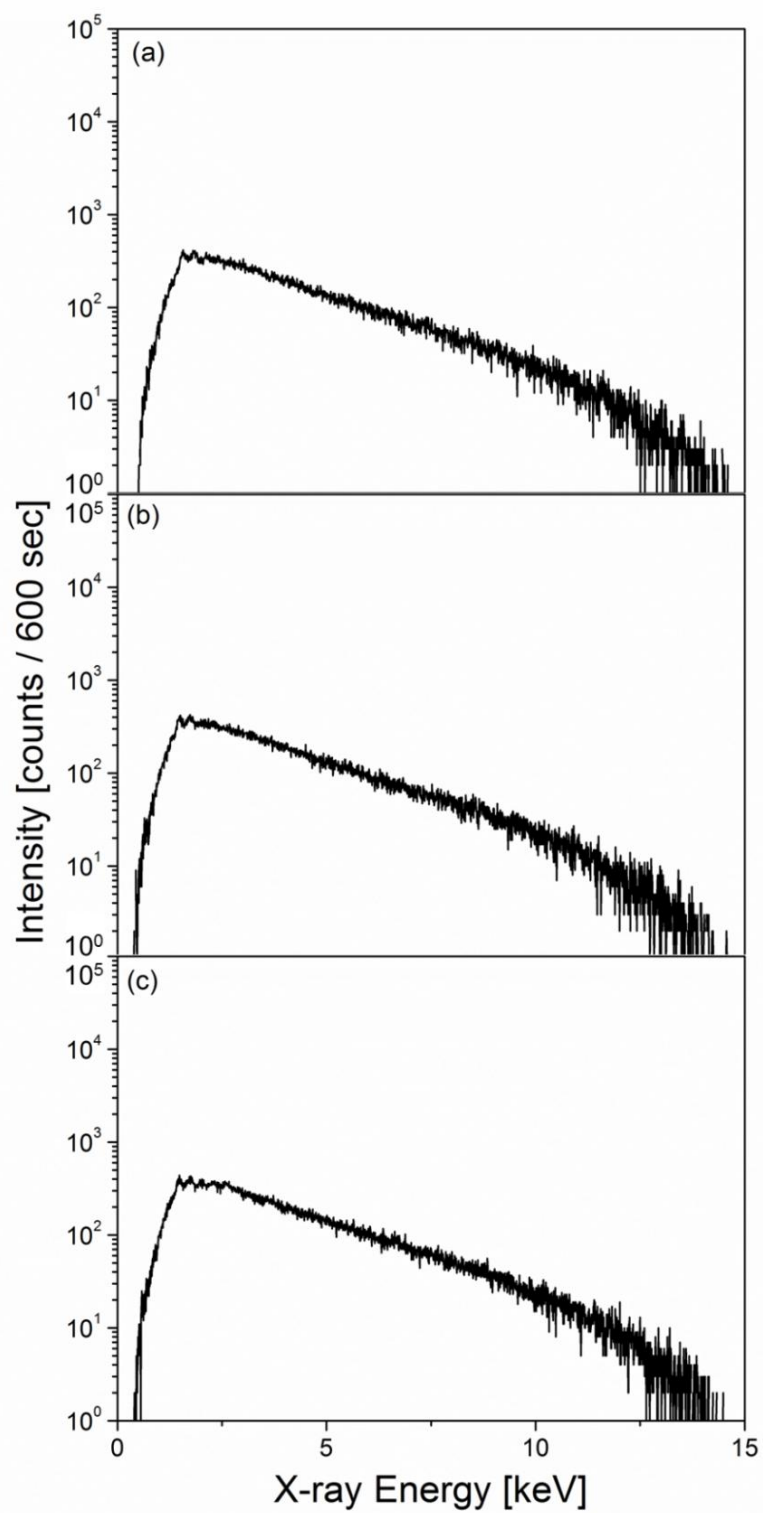


Fig. 6.4 SEM-EDX spectra of carbon tape for (a) without treatment, (b) 1 % diluted ionic liquid EMI-CH<sub>3</sub>COO by ethanol, (c) anti-static spray.

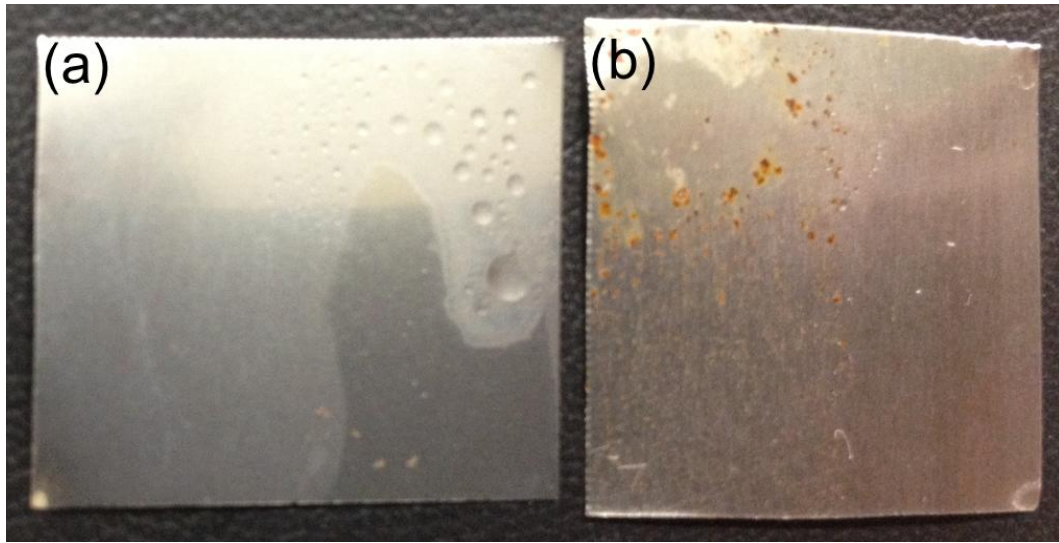


Fig. 6.5 Photos of “Ele guard” deposited on (a) SUS304 and (b) iron plates. (12 hours after deposition).



## 第七章 結論

第一章では，出版されなかったデータを用いて，論文の概要を説明した．この章は，「X線分析の進歩」誌 第44集(2013年3月発行予定)へ投稿した．

第二章では，本研究に用いた音声デジタイザを DSP(デジタル・シグナル・プロセッサ)として用い，SDD(シリコンドリフトデテクタ)を SEM に研究室で取り付け，SEM-EDX について，説明した．信号処理過程がブラックボックス化された市販のデジタル・シグナル・プロセッサでは，どのような信号処理がなされているか不明であるが，研究室で開発した DSP 装置では，その信号処理過程がはっきりする．この章は，中江保一らの研究が主で，私の寄与は，SEM-EDX の測定である．本章の内容は，「X線分析の進歩」誌 第42集(2011)で出版された．

第三章は，ブランド財布の本物と偽造品を SEM 観察および EDX による組成分析によって判別できるかどうかを検討したものである．縫い目の数などを SEM 像観察すれば見分けることができると言われているが，革自体の表面の SEM 観察では，ブランド財布の本物と偽造品を見分けることはできなかった．EDX 分析では，偽物は塩素の  $K\alpha$  線が本物と比較して強く現れることがわかった．本章は「X線分析の進歩」誌 第43集(2102)に出版された．

第四章はイオン液体をアセトンあるいはエタノールで希釈し，これまで報告されている希釈濃度よりも低い濃度  $1\sim 10^{-2}\text{wt.}\%$  の範囲のイオン液体を「星の砂」に数マイクロリットル滴下すると，高倍率でも，白金パラジウム合金をイオンスパッタリングした試料と同程度の鮮明な二次電子像を得ることができたことに関する報告である．また，エタノールで希釈したイオン液体で「星の砂」を EDX 分析したところ，マグネシウム，アルミニウム，リン，カルシウムおよびイオン液体の成分の硫黄が検出された．硫黄を含まないイオン液体をエタノールで  $10^{-2}\text{wt.}\%$  に希釈した溶液を用いれば，硫黄の元素分析も可能になり，ZAF 法を用いて定量分析できることがわかった．本章は「表面科学」誌(2011)に出版された．

第五章は、エタノールで 1wt.% に希釈したイオン液体を滴下した火山灰試料の微小領域における元素分析について述べた。粒子径が異なる火山灰を SEM 観察したところ、粒子径が 20 $\mu\text{m}$  以上の粒子については、鮮明な二次電子像を得るためには帯電防止処理が必要であるが、粒子径が 10 $\mu\text{m}$  以下の粒子については帯電防止処理を行わなくても鮮明な二次電子像を得ることができることが分かった。小さな試料では電荷が逃げるため帯電しない。粒子径が 20 $\mu\text{m}$  以上の火山灰試料は希釈イオン液体を滴下することで、鮮明な SEM 画像および EDX できることを示した。以上より、炭素や金属の導電性薄膜を絶縁性試料に成膜する従来の帯電防止処理を行わなくても、エタノールで 1 wt.% 以下に希釈したイオン液体を数マイクロリットル滴下する帯電防止処理を行えば、同等な効果で簡便な帯電防止処理が可能であることがわかった。本章は「分析化学」誌(2012)に出版された。

第六章では、イオン液体の代わりにエレガードをスプレーするだけで希釈イオン液体と同等の鮮明な二次電子像を得ることができることを述べた。エレガードをスプレーした星の砂を EDX で組成分析したところ、星の砂の成分元素である Mg, Al, P, Ca の成分元素が検出された。ただしエレガードは金属腐食性があるため、使用に当たっては装置に錆が発生しないよう、十分な注意が必要であることもわかった。本章は「分析化学」誌で 2013 年出版予定である。

## 研究業績

### 原著論文

1. 澤 龍, 中江 保一, 森川 悠佑, 河 合潤: SEM-EDX におけるオーディオアン  
プ X 線計数, X 線分析の進歩 **42**, 111 (2011).
2. 澤 龍, 今宿 晋, 一田 昌宏, 河合 潤: 希釈イオン液体による絶縁性試料の  
高倍率における SEM 像観察および EDX による組成分析, 表面科学, **32**, 559  
(2011).
3. 澤 龍, 今宿 晋, 河合 潤, 味喜 大介, 東野 達: 希釈イオン液体による絶縁  
性試の SEM - EDX 分析方法 — 火山灰への応用, 分析化学, **61**, 947 (2012).
4. 澤 龍, 今宿 晋, 河合 潤: エレガードを用いた絶縁性試料の SEM-EDX 分析,  
分析化学, (印刷中).
5. 澤龍, 河合潤: ブランド品財布と偽造品の SEM- EDX を用いた像観察および  
組成分析, X 線分析の進歩 **43**, 471 (2012).
6. 澤 龍, 河合 潤: 絶縁性試料の SEM-EDX 分析, X 線分析の進歩, (投稿中).

### 国際会議

1. L. ZE, Y. Nakaye and J. Kawai: SEM-EDX with Audio Digitizer, Joint Sym-posium  
on Materials Science and Engineering for the 21<sup>st</sup> Century daejieon, Korea, June  
27-30, 2010.
2. L. ZE, Y. Nakaye and J. Kawai : The 8th China Conference on X-Ray Spectrometry,  
China, September 16, 2010.
3. Long Ze, Susumu Imashuku and Jun Kawai: SEM-EDX Authenticity of Leather  
Wallet, International Congress on Analytical Sciences, Kyoto, May 22-26, 2011.
4. Long Ze, Susumu Imashuku and Jun Kawai: The 9th China Conference on X-Ray  
Spectrometry, November, Elemental analysis in micro-scale region of insulating  
samples using diluted ionic liquid, China, 30 2011.

5. Long Ze, Susumu Imashuku and Jun Kawai: SEM-EDX of Insulator Specimens using Ionic Liquids, The 3rd International Conference on X-ray Analysis , Mongolia, August 20-24, 2011.

#### 国内会議

1. 澤 龍, 中江 保一, 森川 悠佑 河合 潤 : SEM-EDX におけるオーディオアン  
プ X 線計数, 第 46 回 X 線分析討論会, 2010 年 10 月 23 日 (広島).
2. 澤 龍, 今宿 晋, 河合 潤, 味喜 大介, 東野 達: 希釈イオン液体を滴下し  
た火山灰試料の微細領域における組成分析, 第 47 回 X 線分析討論会, 2011  
年 10 月 28 日 (福岡).
3. 澤 龍, 今宿 晋, 河合 潤: 衣料用静電気防止剤を用いた絶縁性試料の SEM -  
EDX 観察, 第 48 回 X 線分析討論会, 2012 年 10 月 28 日 (名古屋).